



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08L 23/00, B32B 27/32 // (C08L 23/00, 9:00) (C08L 23/00, 23:16)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/18836</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月6日(06.04.00)</p>																					
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05392</p> <p>(22) 国際出願日 1999年9月30日(30.09.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/294499</td> <td>1998年9月30日(30.09.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/279201</td> <td>1998年9月30日(30.09.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/279203</td> <td>1998年9月30日(30.09.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/279205</td> <td>1998年9月30日(30.09.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/279208</td> <td>1998年9月30日(30.09.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/279214</td> <td>1998年9月30日(30.09.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/279218</td> <td>1998年9月30日(30.09.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ポリオレフィン株式会社 (JAPAN POLYOLEFINS CO., LTD.)[JP/JP] 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目26番5号 Tokyo, (JP)</p>		特願平10/294499	1998年9月30日(30.09.98)	JP	特願平10/279201	1998年9月30日(30.09.98)	JP	特願平10/279203	1998年9月30日(30.09.98)	JP	特願平10/279205	1998年9月30日(30.09.98)	JP	特願平10/279208	1998年9月30日(30.09.98)	JP	特願平10/279214	1998年9月30日(30.09.98)	JP	特願平10/279218	1998年9月30日(30.09.98)	JP	<p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>荒木 工 (ARAKI, Takumi)[JP/JP] 宮地 修 (MIYACHI, Osamu)[JP/JP] 横山 邦明 (YOKOYAMA, Kuniaki)[JP/JP] 鷹 敏雄 (TAKA, Toshio)[JP/JP] 〒210-8548 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリオレフィン株式会社 技術本部 研究開発センター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.) 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/294499	1998年9月30日(30.09.98)	JP																					
特願平10/279201	1998年9月30日(30.09.98)	JP																					
特願平10/279203	1998年9月30日(30.09.98)	JP																					
特願平10/279205	1998年9月30日(30.09.98)	JP																					
特願平10/279208	1998年9月30日(30.09.98)	JP																					
特願平10/279214	1998年9月30日(30.09.98)	JP																					
特願平10/279218	1998年9月30日(30.09.98)	JP																					
<p>(54) Title: POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION, LAMINATE CONTAINING THE SAME, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND APPLICATION PRODUCTS</p> <p>(54) 発明の名称 ポリオレフィン系樹脂組成物、それを用いた積層体及びその製造方法並びに応用製品</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A polyolefin resin composition comprising a polyolefin resin and a compound having an intramolecular unsaturated bond, characterized in that the number of the intramolecular unsaturated bonds contained in the polyolefin resin composition is 0.5 or larger per 10<sup>3</sup> carbon atoms. When used as a resin material for extrusion laminating, the composition is satisfactory in low-temperature moldability and high-speed moldability during extrusion laminating and has extremely high adhesion to different kinds of materials. The composition is suitable for use in various laminate application products, for example, a release base, process sheet, packaging material, and container.</p>																							

(57)要約

本発明はポリオレフィン系樹脂組成物、その組成物を用いた積層体およびそれらを用いた応用製品に関する。本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂と分子内不飽和結合を有する化合物とを含むポリオレフィン系樹脂組成物であって、ポリオレフィン系樹脂組成物中における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当り0.5個以上であることを特徴とする。このポリオレフィン系樹脂組成物は、押出ラミネート用樹脂材料として、押出ラミネーション成形の際の低温成形性や高速成形性が良く、異種材料との接着性が極めて高い。本発明の組成物は各種の積層体、例えば、剥離基体、工程シート、包装材料、容器等の応用製品に好適である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノールウェー	YU ニュー・ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

## 明細書

ポリオレフィン系樹脂組成物、

それを用いた積層体及びその製造方法並びに応用製品

## 技術分野

本発明はポリオレフィン系樹脂組成物、その組成物を用いた積層体およびそれらを用いた応用製品並びにそれらの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明の組成物は、分子内不飽和結合を有し、その組成物を用いたフィルム、シート等の押出成形品、射出成形品、中空成形品等からなる成形体は、接着性、塗装性、印刷性等に優れる。また、該組成物は、さらにオゾン処理等の表面処理技術を併用することにより、より成形体の処理表面の極性を著しく高めることができる。特に、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、押出ラミネート用樹脂材料として顕著な効果を発揮し、押出ラミネーション成形の際の低温成形性や高速成形性が良く、異種材料との接着性が極めて高い。本発明は、当該組成物、該組成物と異種材料との積層体、それらの積層体を用いた剥離基体、工程シート、包装材料、容器等の応用製品に関するものである。

本出願は日本国への特許出願（特願平10-294499号、特願平10-279201号、特願平10-279203号、特願平10-279205号、特願平10-279208号、特願平10-279214号、特願平10-279218号）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

## 背景技術

従来、炭素数2～20の $\alpha$ オレフィンの単独またはその共重合体である、ポリエチレン、ポリプロピレン、4-メチル-1-ペンテン系樹脂等の結晶性のポリオレフィン系樹脂は、透明性、耐熱性、ガス透過性、耐薬品性等に優れている。しかし、これら樹脂の成形体は、その表面の濡れ性が乏しく、接着性、塗装性、印刷性等に難点を有している。

上記ポリオレフィン系樹脂の用途の一つとして、各種フィルム、紙、金属箔、

不織布などの各種基材に押出ラミネーションで成形された積層体が挙げられる。

該押出ラミネーション成形においては当然のことながら、各種基材との高い接着性が要求されているが、これらポリオレフィン系樹脂と、各種基材との接着強度が低く、層間強度の高い積層体を得ることはできなかった。

具体的には、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル共重合体、鹼化物等の各種プラスチックフィルム、アルミニウム箔、セロファン、紙、不織布などの各種基材に、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系重合体を押出ラミネートしてヒートシール性、防湿性等を付与することが行われており、それらラミネート製品は主に包装資材等として多量に使用されている。

押出ラミネーション成形において最も汎用されているポリオレフィン系樹脂と異種基材との接着強度を確保するためには、該樹脂の成形温度を極めて高くして成形すること及び該成形時にオゾン処理、コロナ放電処理等の表面処理を併用することなどで対策がなされていた。

しかしながら、成形温度を高めることにより、①発煙の発生等による作業環境及び周辺環境への影響の増大、②高温での酸化劣化による製品の品質低下、臭気の発生などの問題が生じる。

特に、ポリオレフィン系樹脂の中でも、プロピレン系重合体は非極性樹脂であることから上記のような極性基材への接着性能は本質的に劣る。したがって、基材に押出ラミネート成形する場合においては、一般に樹脂温度を300℃以上の高温に設定し、押出機から押出された熔融樹脂薄膜の表面を酸化させることにより基材との接着性能を向上させている。昨今では、生産性を向上させるために、より高速成形性が要望されており、この樹脂温度をより高温に設定せざるをえず、上記①、②の問題が深刻化するばかりでなく、かつ接着強度も低下するという欠点をもっていた。

更に、結晶性の高い4-メチル-1-ペンテン系樹脂は、透明性、耐熱性、ガス透過性、耐薬品性等に優れている。しかし、この樹脂の成形体は、その表面の濡れ性が乏しく、積層体としたときに、異種材料との接着強度が低く、層間強度の高い積層体を得ることはできなかった。

そこで、日本国特許公開公報（A）平5-104694号には、このような層間強度を改善した4-メチル-1-ペンテン系樹脂を用いた積層体フィルムの製造方法が開示されている。その発明は、4-メチル-1-ペンテン系樹脂にオゾン処理を施し、これを接着させる基材に、酸化処理またはアンカーコート処理を施すものである。

しかしながら、この方法によっても、層間強度はある程度は改善されるものの、特に近年に要求される低温、高速成形性などに十分に対応できていない。

一方、上記環境汚染などの問題点を解消するために低温で成形する方法が提案されている。

例えば、日本国特許公開公報（A）昭57-157724号には、ポリエチレン系樹脂を150～290℃の低温で押出してオゾン処理し、被処理面をアンカーコート処理された基材に圧着ラミネートする方法が開示されている。

しかしながら、このように成形温度を下げると、発煙や臭気は軽減され、発煙や臭気の問題は解消されるものの、成形温度が下がるため接着強度が低下し、概して成形速度を速くできず、また肉厚を薄くできないなど生産性及び経済性などの面で大きな問題を残している。

また、上記の問題を改良する方法として、日本国特許公開公報（A）平8-188679号には、ポリオレフィン系樹脂にエポキシ化合物を配合することで接着強度を高めた接着性樹脂組成物が開示されている。しかし、昨今ではより生産性を高めるために、さらなる高速成形性、環境を汚染することない低温成形性が要望されていることから、高い接着性を確保しつつ成形速度を上げるために、より高性能な接着性を有するポリオレフィン系樹脂材料の出現が要望されている。

また、紙、プラスチックなどの基材とポリオレフィン系樹脂とからなるラミネート材を利用した剥離基体、工程シート、包装材料、容器などの応用製品においても積層時における環境を汚染や、接着強度の低下などの問題点を有し、解決を求められている。

剥離基体は、一般に紙等の基材上に樹脂などの目止め層を施し、その目止め層上に更に剥離材層を設けた多層構造からなり、該剥離基体上に粘着剤が施さ

れて、ラベルや粘着シート等に使用されている。該目止め層としては、通常、安価な、高圧ラジカル法低密度ポリエチレンを単独で、または、チーグラー系触媒を用いて得られるエチレンの単独重合体である高密度ポリエチレン及びエチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である直鎖状低密度ポリエチレンとを高圧ラジカル法ポリエチレンに混合したものが使用されている。

一般に、目止め層は、基材上に押出ラミネート成形により成膜される。

このような剥離基体においては、近年特に、剥離基体における各層間の接着強度をより高めることと、より短時間で製造することが望まれている。

しかしながら、そのために樹脂の温度を高めると、発煙の発生等による作業環境及び周辺環境への影響の増大や、高温での酸化劣化による製品の臭気の悪化等の問題がある。

また、特に耐熱性が要求される用途においては、目止め層として耐熱性がより高いポリプロピレン系樹脂を用いることが考えられるが、ポリプロピレン系樹脂は接着性がさらに低いことから、ラミネート温度をより高くしてかつ低速で成形しなければならず、上記問題が深刻化している。

工程シートは、合成皮革等の多層シートの表面に凹凸模様や、立体的な意匠を施すことなどに用いられている。該工程シートは基材上に工程層を積層した構造からなり、該工程シートの表面は、エンボスが強固に形成されて、合成皮革等に該エンボスを押圧して転写し、立体的な意匠が施される。

該工程シートは、エンボスが強固に形成され、かつ、エンボス加工工程での熱に耐え得る耐熱性を有する積層体が使用される。通常、紙等からなる基材に工程層としてポリプロピレンをラミネートし、エンボスを付与し、シリコーン系離型剤などで処理したものが用いられる。

しかしながら、ポリプロピレンの紙に対する接着強度はあまり高くなく、多層シートの表皮材と圧着してエンボス加工に供した際に、表皮材にくっつき、基材と工程層の間で剥離してしまうおそれがあり、これらの間での接着強度をより高めることが重要視されている。しかも、より短時間で製造することが望まれている。

しかしながら、その為に樹脂の温度を高めると、発煙の発生等による作業環境及び周辺環境への影響の増大や、高温での酸化劣化による製品の臭気の悪化等の問題がある。

さらに、工業用、産業用、家庭用品などの一般包装材として、ポリエチレン、ポリプロピレン等のプラスチック等のフィルムにシーラント層を設けたもの、紙、不織布、アルミニウム箔の基材にシーラント層として低密度ポリエチレン等からなる層を積層した包装材が利用されている。

また、乾燥食品包装、水物食品包装用の食品用包装材や、医療用カプセル等の医療用包装材として、アルミニウム箔やポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等のバリア性材料からなる基材に、シーラント層として低密度ポリエチレン等からなる層を積層した包装材が使用されている。

一方、工業薬品や産業資材などの固体、液体、気体用の容器としては、紙とポリエチレンの積層体からなる容器が利用され、乾燥食品、水物食品用の食品用容器や、医薬品等用の医療用容器として、紙とポリエチレンの積層体からなる食品・医療用容器が利用されている。

こうした包装材や、容器に用いられる積層体は、一般に、押出ラミネーションにより製造されているが、近年特に、層間の接着強度をより高めることと、より短時間（高速成形）で製造することが望まれている。

しかしながら、その為に樹脂の温度を高めては、発煙の発生等による作業環境及び周辺環境への影響が増大する等の問題がある。また、食品・医療用の包装材や容器では、高温での酸化劣化により生じる臭気が包装材や容器に残存し、飲食品等に付着する等の問題がある。

また、層間強度を向上させるために、接着剤やアンカーコートを用いることも考えられるが、溶剤の使用や、煩雑なコーティング工程、アンカーコート剤の調製工程、ロールに付着したアンカーコート剤の拭取り工程等が必要となり、作業性の悪化およびコスト増等を招くので、望ましくない。特に、飲食品の包装材や容器としては望ましくない。

### 発明の開示

本発明は前記課題を解決するためになされたもので、ポリオレフィン系樹脂に特定の構造を有する化合物を特定量配合することにより、①異種基材との接着性を充分満足できる水準に維持しつつ、押出ラミネート成形時の樹脂温度を低く抑えることにより作業環境及び周辺環境への影響を極力抑制でき、②樹脂温度を高くせずにより高速成形性を向上せしめることが可能であり、③接着性、塗装性、印刷性適性に優れた成形体を可能ならしめるポリオレフィン系樹脂組成物を提供するものである。

すなわち、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、(A) ポリオレフィン系樹脂と、(B) 分子内不飽和結合を有する化合物とを含む(M) ポリオレフィン系樹脂組成物であって、ポリオレフィン系樹脂組成物中における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当り0.5個以上であることを特徴とするものである。

このポリオレフィン系樹脂組成物は、積層体に利用する際に、低温かつ高速のラミネート成形によっても、層間強度を高めることができ、各種の積層体に広く利用できる。

ここで、用途に応じては、(A1) 炭素数が3～20のポリオレフィン系樹脂と、(B) 分子内不飽和結合を有する化合物とを含む(M1) ポリオレフィン系樹脂組成物が望ましい。

また、上述した(A) ポリオレフィン系樹脂と(B) 分子内不飽和結合を有する化合物とを含むポリオレフィン系樹脂組成物中に、(C) エポキシ化合物をさらに含んだ(M2) ポリオレフィン系樹脂組成物が望ましい。

さらにまた、上述した(A) ポリオレフィン系樹脂と(B) 分子内不飽和結合を有する化合物と(C) エポキシ化合物とを含むポリオレフィン系樹脂組成物中に、(D) エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂をさらに含んだ(M3) ポリオレフィン系樹脂組成物が望ましい。

上述したポリオレフィン系樹脂組成物は、特に各種の積層体への適用に適している。例えば、剥離基体、工程シート、包装材料、容器等の種々の応用製品に好適である。



### 図面の簡単な説明

- 図 1 は、積層体の製造方法の一例を示す概略構成図である。
- 図 2 は、剥離性積層体の層構成の一例を示す側断面図である。
- 図 3 は、剥離性積層体の層構成の一例を示す側断面図である。
- 図 4 は、工程シートの層構成の一例を示す側断面図である。
- 図 5 は、合成皮革の製造例を示す概略構成図である。
- 図 6 は、工程シートの層構成の一例を示す側断面図である。
- 図 7 は、積層体の製造方法の一例を示す概略構成図である。
- 図 8 は、包装材の層構成の一例を示す側断面図である。
- 図 9 は、積層体の製造方法の一例を示す概略構成図である。
- 図 10 は、包装材や容器に用いる積層体の層構成の一例を示す側断面図である。
- 図 11 は、積層体の製造方法の一例を示す概略構成図である。
- 図 12 は、食品・医療用容器の層構成の一例を示す側断面図である。
- 図 13 は、積層体の製造方法の一例を示す概略構成図である。
- 図 14 は、積層体の製造方法の一例を示す概略構成図である。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物において、(A)成分は、ポリオレフィン系樹脂であり、より具体的には、高圧ラジカル重合による低密度ポリエチレン(LDPE)、エチレン・ビニルエステル共重合体、エチレン・ $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体等が挙げられる。

他のポリオレフィン系樹脂としては、チーグラー系触媒、フィリップス系触媒、メタロセン系触媒等による低・中・高圧重合によって得られる密度 $0.86 \sim 0.98 \text{ g/cm}^3$ のエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体等の炭素数 $2 \sim 20$ の $\alpha$ -オレフィンの単独またはこれらの相互共重合体等が挙げられる。

上記高圧ラジカル重合による低密度ポリエチレン(LDPE)としては、密度は $0.91 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.912 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.912 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ である。メルトフローレート

は0.001~1000 g/10min.、好ましくは0.1~100 g/10min.であり、さらに好ましくは1.0~50 g/10min.である。

熔融張力は好ましくは1.5~25 g、より好ましくは3~20 gである。

また、 $M_w/M_n$ は3.0~10、好ましくは4.0~8.0の範囲で選択されることが望ましい。

更に該ポリエチレンの末端ビニル基は、ポリマー鎖中の炭素原子1000個当たり0.4個以上、好ましくは0.4~0.8個の範囲であることが好ましい。

本発明のエチレン・ビニルエステル共重合体とは、エチレンを主成分とするプロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニルなどのビニルエステル単量体との共重合体である。これらの中でも特に好ましいものとしては、酢酸ビニル(EVA)を挙げることができる。すなわち、エチレン50~99.5重量%、ビニルエステル0.5~50重量%、他の共重合可能な不飽和単量体0~49.5重量%からなる共重合体が好ましい。特にビニルエステル含有量は3~20重量%、好ましくは5~15重量%の範囲である。

本発明のエチレン・ $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体の代表的な共重合体としては、エチレン-(メタ)アクリル酸またはそのアルキルエステル共重合体、その金属塩等が挙げられ、これらのモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸-n-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等を挙げることができる。この中でも特に好ましいものとして(メタ)アクリル酸のメチル、エチル(EEA)等のアルキルエステルを挙げることができる。特に(メタ)アクリル酸エステル含有量は3~20重量%、好ましくは5~15重量%の範囲である。

上記高圧ラジカル重合法とは、圧力500~3500 Kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲、

重合温度は100～400℃の範囲、チューブ状リアクター、オートクレーブリアクターを使用して、有機または無機のパーオキサイド等の遊離基発生剤の存在下で重合する方法である。

また、チーグラー系触媒、フィリップス系触媒、メタロセン系触媒等による低・中・高圧重合によって得られる密度0.86～0.98 g/cm<sup>3</sup>のエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体または炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンの相互共重合体としては、密度0.86 g/cm<sup>3</sup>以上0.91 g/cm<sup>3</sup>未満の超低密度ポリエチレン、密度0.91 g/cm<sup>3</sup>以上0.94 g/cm<sup>3</sup>未満の線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、密度0.94 g/cm<sup>3</sup>以上の高密度ポリエチレン等のエチレン系重合体、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体等のプロピレン系重合体、ポリ-1-ブテン樹脂、4-メチル-1-ペンテン系樹脂などが挙げられる。特に剥離体、工程シートなどのように、剥離性、耐熱性、透明性等が要求される用途については炭素数3～20の結晶性樹脂が望ましい。

上記炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン系樹脂、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等を挙げることができる。

本発明の(A)成分は、目的に応じて、例えば、ポリエチレン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等の極性基を有するエチレン共重合体などを50重量%未満、より好ましくは30重量%未満を併用することができる。

また、本発明の(A)成分の荷重2.16 kgでのメルトフローレート(ポリエチレンは190℃で、ポリプロピレンや4-メチル-1-ペンテン系樹脂は230℃で測定)は、0.001～1000 g/10min.であることが好ましく、より好ましくは0.1～100 g/10min.であり、さらに好ましくは1.0～50 g/10min.である。

該メルトフローレートが低すぎても高すぎても成形性が劣る。また、メルトフローレートが高すぎる場合には製品の強度が劣る。

本発明の（Ｂ）成分は、分子内不飽和結合を有する化合物である。

その分子内不飽和結合の数は、ポリオレフィン系樹脂組成物全体中において、 $10^3$ 炭素当り 0.5 個以上であることが必要である。分子内不飽和結合の数が 0.5 個未満であると、接着性、塗装性、印刷適性の向上効果が小さい。

（Ｂ）成分の化合物として、具体的には、分子内に複数の不飽和結合を有する化合物、ポリブタジエン、好ましくは 1,2-ポリブタジエン、ポリイソプレン、天然ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸アリル、エチレン-（メタ）アクリル酸ビニルなどから選択される少なくとも 1 種の化合物、オリゴマーまたは重合体を挙げることができる。これら中でも 1,2-ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、ポリイソプレン、特に 1,2-ポリブタジエンの重合体が、取扱い、作業性等から好ましい。これらは一種のみならず二種以上を併用できる。

（Ｂ）成分の化合物は、荷重 2.16 kg でのメルトフローレートが 0.001 ~ 1000 g/10min. であることが好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 100 g/10min. であり、さらに好ましくは 1.0 ~ 50 g/10min. である。メルトフローレートが低すぎても高すぎても成形性が劣る。また、メルトフローレートが高すぎる場合には製品の強度が劣るものとなる。

分子内不飽和結合の数は、（Ｂ）成分の化合物中においても、その  $10^3$  炭素当り、0.5 ~ 250 個であることが好ましく、より好ましくは  $10^3$  炭素中 5 ~ 250 個、さらに好ましくは  $10^3$  炭素中 50 ~ 250 個である。分子内不飽和結合の数が過少であると接着性、塗装性、印刷適性等の改良効果が少なく、過多であると熱安定性が悪化する場合がある。

上記（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを有する（Ｍ）ポリオレフィン系樹脂組成物は、上記ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂等を適宜組み合わせればよい。

また、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物の他の態様は、上記（Ａ）成分が、炭素数 3 ~ 20 のポリオレフィン系樹脂（Ａ１）と（Ｂ）成分の分子内不飽和結合を有する化合物とからなるポリオレフィン系樹脂組成物（Ｍ１）である。

剥離体や工程シート等の剥離性、耐熱性を要求される組成物としては、(A1)の炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンからなる単独重合体又はその相互共重合体が望ましい。この好適な具体例としては、ポリプロピレン系樹脂、4-メチル-1-ペンテン系樹脂、1-ブテン系樹脂、1-ヘキセン系樹脂、1-オクテン系樹脂、1-デセン系樹脂、1-ドデセン系樹脂等が挙げられる。目的、用途により、適宜他の(A)成分をブレンドすることができる。例えば耐熱性、剥離性と接着性等のバランスを考慮した場合には(A1)ポリプロピレン系樹脂、4-メチル-1-ペンテン系樹脂成分に、非極性のポリオレフィン系樹脂と、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等の極性基を有するエチレン共重合体を配合し、また、耐熱性、剥離性を維持し、成形加工性などを考慮した場合には、低密度ポリエチレンなどを49.9重量%未満、より好ましくは30重量%未満を併用することができる。

4-メチル-1-ペンテン系樹脂としては、4-メチル-1-ペンテン単独、または、これと1種または複数種の他の炭素数2~16の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が挙げられる。

この場合の(A)4-メチル-1-ペンテン系樹脂成分には、目的により、非極性のポリオレフィン系樹脂と、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等の極性基を有するエチレン共重合体などを49.9重量%未満、より好ましくは30重量%未満を併用することができる。

また、(A)成分の荷重5.0kgでのメルトフローレート(260℃)は10~500g/10min.であることが好ましく、より好ましくは20~300g/10min.であり、さらに好ましくは50~300g/10min.である。

該メルトフローレートが低すぎても高すぎても成形性が劣る。

さらに、上記(A)成分のポリオレフィン系樹脂と(B)成分の分子内不飽和結合を所定量有する化合物に加えて、(C)成分としてエポキシ化合物を含む(M2)ポリオレフィン系樹脂組成物が望ましい。

(C)成分のエポキシ化合物としては、分子内に少なくとも2個以上のエポキシ基(オキシラン基)を含む、分子量3000以下の多価エポキシ化合物が

望ましい。分子内に2個以上のエポキシ基を含んでいることにより、分子内のエポキシ基が1個の場合よりも接着強度を高めることができる。

(C) エポキシ化合物の分子量が3000以下であると、組成物化した際に、接着強度をより高めることができ、1500以下がより好ましい。

(C) エポキシ化合物としては、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、トリメチロールプロパントリグリシジリエーテル、ポリグリセロールポリグリシジリエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジリエーテル、ブタンジオールジグリシジリエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジリエーテル、フェノールノボラックポリグリシジリエーテル、エポキシ化植物油などが挙げられる。中でも扱い易さと食品包装材料に用いた場合の安全性の観点からエポキシ化植物油が好適である。

ここでエポキシ化植物油とは、天然植物油の不飽和二重結合を過酸などを用いてエポキシ化したものであり、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化オリーブ油、エポキシ化サフラワー油、エポキシ化コーン油などを挙げることができる。これらのエポキシ化植物油は、例えば旭電化工業(株)製「O-130P」(エポキシ化大豆油)、「O-180A」(エポキシ化亜麻仁油)等として市販されている。

なお、植物油をエポキシ化する際に若干副生するエポキシ化されていない、またはエポキシ化が不十分な油分の存在は本発明の趣旨・本質を何ら妨げるものではない。

また、接着性をさらに向上させる為には、(D)成分として、エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂を添加した(M3)ポリオレフィン系樹脂組成物が好ましい。

エポキシ基と反応する官能基としては、カルボキシル基またはその誘導体、アミノ基、フェノール基、水酸基、チオール基などが挙げられる。中でも反応性と安定性のバランスから、酸無水物基、カルボキシル基およびカルボン酸金属塩が好ましい。

エポキシ基と反応する官能基のオレフィン系樹脂への導入方法としては、主として共重合法と、グラフト法が挙げられる。

共重合法によって製造される、エポキシ基と反応する官能基を有するオレフィン系共重合体としては、エポキシ基と反応可能な化合物とエチレンとの多元共重合体が挙げられる。

共重合に用いるエポキシ基と反応可能な化合物としては、(メタ)アクリル酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸；(メタ)アクリル酸ナトリウム等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸金属塩；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸無水物；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルアルコール等の水酸基含有化合物；アリルアミン等の不飽和アミノ化合物等が例示できるがこの限りではない。中でも、酸無水物基、カルボキシル基およびカルボン酸金属塩を有するものが好ましい。さらに、これらの不飽和化合物に加えて(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルアルコールエステル等を共重合させて用いることもできる。

これらの化合物は、エチレンとの共重合体において2種以上を混合して用いることができ、これらの化合物とエチレンとの共重合体は、2種以上を併用することもできる。

共重合法によって製造される、エポキシ基と反応する官能基を有するオレフィン系共重合体としては、エチレン-無水マレイン酸共重合体またはエチレン-無水マレイン酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体が好適に用いられる。

グラフト変性によりエポキシ基と反応可能な官能基を導入した変性オレフィン樹脂は、パーオキサイド等のラジカル発生剤の存在下、ポリオレフィンに変性用の不飽和化合物を溶融もしくは溶液状態で作用させて製造するのが一般的である。グラフト変性用のポリオレフィンとしては、LDPE、LLDPE、HDPE、PPのほかに、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、EVA、E(M)A、エチレン-酢酸ビニル-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などが挙げられ、これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

また、例えばエチレン-(メタ)アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重

合体のように、酸あるいはその誘導体を既に含むような共重合体を更にグラフト変性したものをを用いても何ら差し支えない。

グラフト変性時に用いるラジカル発生剤の種類については、特に限定を受けないが、一般的な有機過酸化物が用いられる。中でも、反応性と取り扱いの容易さからジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(2-t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ベンゾイルパーオキサイド等が具体例として挙げられる。

変性用の不飽和化合物としては、上記エチレンと共重合可能な化合物と同様の不飽和化合物が用いられ、カルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基とその金属塩、アミノ基、水酸基等と、ラジカル反応可能な不飽和基とを有していれば基本的には使用可能である。

変性用の不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸；(メタ)アクリル酸ナトリウム等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸金属塩；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸無水物；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルアルコール等の水酸基含有化合物；アリルアミン等のアミノ化合物等が例示できるがこの限りではない。中でも、酸無水物基、カルボキシル基およびカルボン酸金属塩を有するものが好ましい。

エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂の使用量は、一般に(A)ポリオレフィン系樹脂とエポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂からなる樹脂成分に対する割合が30重量%未満であり、好ましくは2~25重量%であり、より好ましくは5~20重量%である。30重量%以上の添加は、接着性の向上効果はあるものの、経済的ではない。

このエポキシ化合物が含まれているものであると、ポリオレフィン系樹脂等の合成樹脂が、押出機内あるいはTダイ等から押出される際に空気と触れて空気酸化され、このとき生じた酸化極性基と(C)エポキシ化合物との反応が起こり、(C)エポキシ化合物がポリオレフィン系樹脂等にグラフトされ、このグラフトされたエポキシ化合物の分子内に残っている未反応のエポキシ基が、より接着効果を高めているものと推測される。



また、上記 (D) エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂を添加することによって接着性がより向上する理由は、押出機内あるいはTダイ等から押出される際にエポキシ基と反応可能な官能基と (C) エポキシ化合物との間で反応が起こり、樹脂成分にグラフトされるエポキシ化合物の量が増加するためである。

本発明の (M) ポリオレフィン系樹脂組成物においては、上記の (A) 成分が 99.9~50 重量% 及び (B) 成分が 0.1~50 重量% の範囲で配合されることが望まれる。より好ましくは、(A) 成分を 99.5~60 重量%、更に好ましくは 99.0~70 重量% であり、(B) 成分を 0.5~40 重量%、さらに好ましくは 1.0~30 重量% である。(B) 成分が過少 (A) 成分が過多) であると接着性能を発現することができず、(B) 成分が過多 (A) 成分が過少) であると混練時、成形時の耐熱性が低下する虞が生じる。

(A) 成分が (A1) 炭素数 3~20 のポリオレフィン系樹脂である (M1) ポリオレフィン系樹脂組成物においても同様である。

(M2) ポリオレフィン系樹脂組成物においては、(A) 成分が 99.8~50 重量% 及び (B) 成分が 0.1~50 重量%、(C) 成分が 0.01~5 重量% の範囲で配合されることが望まれる。(C) エポキシ化合物の添加量は、(A) ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して 0.01~5 重量部であり、好ましくは 0.01~0.9 重量部である。(C) エポキシ化合物の添加量が 0.01 重量部未満では、エポキシ化合物による接着強度向上効果が小さく、5 重量部を超えると接着強度は向上するものの、積層体がベタツキによるブロッキングを起こしたり、臭いを発する等の問題が発生する。

上述したように、(M3) ポリオレフィン系樹脂組成物においては、(D) エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂の使用量は、一般に (A) ポリオレフィン系樹脂とエポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂からなる樹脂成分に対して 30 重量% 未満である。

また、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、その荷重 2.16 kg でのメルトフローレートが 0.001~1000 g/10min. であることが望ましい。よ

り好ましくは0.1～100 g/10min.であり、さらに好ましくは1.0～50 g/10min.である。メルトフローレートが低すぎても高すぎても成形性が劣る。また、メルトフローレートが高すぎる場合には製品の強度が劣る。

該組成物を得るためのブレンド方法としては、通常の混合操作、たとえばタンブラーミキサー法、ヘンシェルミキサー法、バンバリーミキサー法、または押出造粒法などにより行うことができる。

また、ポリオレフィン系樹脂組成物には、ポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対して、無機および/または有機充填剤を100重量部以下、好ましくは5～50重量部の範囲で配合できる。

上記充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属の炭酸塩、水酸化物、酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物、シリカ、タルク等の無機充填剤、有機充填剤を使用することができる。

さらに、発明の主旨を逸脱しない範囲で他の樹脂、ゴム等、顔料、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、脂肪酸金属塩、酸吸収剤、架橋剤、発泡剤、中和剤、分散剤、耐候性改良剤、フィラーなどの他の付加的成分を配合することができる。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は種々の成形に利用することができる。例えば、射出成形、中空成形、押出成形等に適用でき、押出ラミネーション溶融膜、フィルム、チューブ、パイプなどとすることができる。中でも、押出ラミネート成形によって他の層との接着性を著しく向上させた積層体を成形することができる。成形体へのオゾン処理は成形体の溶融または加熱での成形状態で処理してもよいし、成形後でもよい。

このように、オゾン処理を施すことにより、飛躍的に接着性、塗装性、印刷性が向上する。

このオゾン処理成形体に用いるポリオレフィン系樹脂組成物の(A)ポリオレフィン系樹脂としては、(A1)炭素数が3～20のポリオレフィン系樹脂、特に、ポリプロピレン系樹脂または4-メチル-1-ペンテン系樹脂が望まし

い。

### 【積層体】

本発明に係る積層体は、その第1の態様としては、上述した(A1)炭素数が3~20のポリオレフィン系樹脂と(B)分子内不飽和結合を有する化合物とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物中における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当たり0.5個以上を有する(M1)ポリオレフィン系樹脂組成物からなる層と、基材とを有する積層体である。

また、第2の態様としては、上述した(A)ポリオレフィン系樹脂と(B)分子内不飽和結合を有する化合物と(C)エポキシ化合物とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物中における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当たり0.5個以上を有する(M2)ポリオレフィン系樹脂組成物からなる層と、基材とを有する積層体である。

第3の態様は、上述した(A)ポリオレフィン系樹脂と(B)分子内不飽和結合を有する化合物と(C)エポキシ化合物と(D)エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物中における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当たり0.5個以上を有する(M3)ポリオレフィン系樹脂組成物からなる層と、基材とを有する積層体である。

ここで用いられる基材とは、フィルムまたはシート等(以下シートという)を包含する。

また、基材は、用途に応じて適宜選択され、紙、織布、不織布も適用される。紙としては、板紙、上質紙、コート紙、クラフト紙、グラシン紙、薄葉紙、無機繊維混抄紙、合成樹脂混抄紙等が挙げられる。その他にも、通常、積層体の基材として用いられているものであればよく、例えば、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド6・66、ポリアミド12等のポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート(以下PENと記す)等のポリエステル；エチレン酢酸ビニル共重合体鹼化物、

分岐状低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中・高密度ポリエチレン、プロピレン系重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル等の熱可塑性樹脂、ポリ塩化ビニリデン等が挙げられる。また、アルミニウム、鉄、銅、マグネシウム、錫、これらを主成分とする合金等の金属箔、金属板；セロファンなども挙げられる。中でも、特にポリエステル、ポリアミドが好ましく、さらにPET、PBT、PENがより好ましい。

また、各種の用途に応じて、アルミニウムや酸化アルミニウム、珪素酸化物等の蒸着処理、ポリビニリデンクロライド等のコーティング処理などが施されていてもよい。さらに、1軸または2軸延伸が施されてもよい。さらにまた、片面或いは両面に、全面若しくは部分的に、印刷が施されていてもよい。

尚、基材、ポリオレフィン系樹脂組成物層の2層構成からなる積層体だけでなく、本発明の作用効果を損なうことのない範囲内で、他の層を設けてよい。

積層体の具体例としてはPP組成物層／紙層、4MP1組成物層／紙層、PP組成物層／紙層／PP組成物層、4MP1組成物層／紙層／4MP1組成物層、PP組成物層／OPP層、PP組成物層／紙層／PP組成物層／OPP層、PP組成物層／OPP層／PP組成物層、PP組成物層／PA層、PP組成物層／PA層／PP組成物層、PP組成物層／ONY層、PP組成物層／ONY層／PP組成物層、PP組成物層／PEs層、PP組成物層／PEs層／PP組成物層、PP組成物層／OPEs層、PP組成物層／OPEs層／PP組成物層、PP組成物層／EVOH層、PP組成物層／EVOH層／PP組成物層、PP組成物層／不織布層、PP組成物層／Al箔層、PP組成物+HDPE層／紙層／PP組成物層等が挙げられる。

（ただし、PP：ポリプロピレン、4MP1：4－メチル－1－ペンテン系樹脂、OPP：二軸延伸ポリプロピレン、PA：ポリアミド、ONY：二軸延伸ポリアミド、PEs：ポリエステル、OPEs：二軸延伸ポリエステル、EVOH：エチレンー酢酸ビニル共重合体鹼化物、Al箔：アルミニウム箔、HDPE：高密度ポリエチレン）

本発明のラミネート成形における積層体の製造方法は、基材の少なくとも片面に前記本発明の樹脂組成物を押出ラミネート法により積層接着するか、接着に際し、基材および／または該樹脂組成物膜を表面処理した後、該処理面を介して接着するものである。この方法によれば、低温高速成形を行なっても、接着強度が低下せずに積層体を得ることが可能である。

例えば、①基材を供給する基材供給工程と、②ポリオレフィン系樹脂と、分子内不飽和結合を有する化合物と、あるいは場合によりエポキシ化合物、エポキシ基と反応可能な官能基を有するポリオレフィン系樹脂とを含み、該分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当り0.5個以上であるポリオレフィン系樹脂組成物からなる溶融膜にオゾン処理を施す樹脂表面処理工程と、③供給された基材の少なくとも片面に、前記溶融膜のオゾン処理の施された面を圧接する積層工程とを有する方法が望ましい。

例えば、図1に示すように、基材供給工程として、紙等からなる基材10を繰出機16から所定速度で繰り出し、ニップロール18と冷却ロール20の間に供給する。同時に、樹脂表面処理工程として、上述したポリオレフィン系樹脂組成物を溶融膜状態として押出機24から押し出してニップロール18と冷却ロール20との間の冷却ロール20側に供給する。その際、その溶融膜14にオゾン処理を施す。押出ラミネート成形する際の装置としては、通常、T型ダイ方式の装置を用いることができる。

そして、積層工程として、ニップロール18と冷却ロール20の間にて、基材10と溶融膜14を圧接して積層する。この際、溶融膜14のオゾン処理の施された面を基材10と接触するようにする。その後、得られた基材10とポリオレフィン系樹脂組成物層12からなる積層体は、巻取工程として、巻取機22に巻き取られ、製品とされる。

本発明において、低温高速成形とは、成形温度300℃以下、成形速度200m/分以上をいい、特に成形温度200～300℃以下である。本発明では、230～270℃の範囲で成形速度200m/分以上の低温高速成形においても接着強度が低下しないという顕著な効果を発揮することができる。

前記表面処理とは、コロナ処理、オゾン処理、フレイム処理等の一般的な表

面処理が使用可能である。好ましくはオゾン処理である。さらに、オゾン処理を施したポリオレフィン系樹脂組成物膜と、コロナ放電処理を施した基材とを該表面処理面を介して積層接着することが、より効果的な結果を得ることができて望ましい。

オゾン処理は、Tダイから出た熔融樹脂膜の、基材と接着する側の面に、オゾン供給器からオゾンを吹きつければよい。オゾン処理量は、 $5 \sim 1000 \text{ g/hr}$ 、好ましくは $100 \sim 500 \text{ g/hr}$ の範囲である。

層間強度を向上させる手段としてオゾン処理は従来から利用されてきたものであるが、本発明においては、そのポリオレフィン系樹脂組成物中における不飽和結合とオゾンとが反応することによるオゾン処理による改質効果が大きく、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物とオゾン処理の相乗効果により、他層との接着強度が従来ないほどに飛躍的に向上する。

このオゾン処理を施すことにより、押出成形時の樹脂温度を $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $240 \sim 280^\circ\text{C}$ の低温でも接着強度を低下させずにラミネートができる。

また、基材に対しても、プレヒート処理、コロナ処理、火炎処理、UV処理等の表面処理を行うことができるが、中でもコロナ処理を施しておくことが望ましく、コロナ処理を施した基材とオゾン処理を施したポリオレフィン系樹脂組成物層との層間接着強度はきわめて高くなる。コロナ処理としては、コロナ放電器を用いて、 $1 \sim 300 \text{ W分/m}^2$ が好ましく、 $10 \sim 100 \text{ W分/m}^2$ の範囲がより好適である。

本発明によれば、高い層間強度をもつ積層体を低温ラミネートにより、また、 $200 \sim 400 \text{ m/min}$ の高速成形で製造することができる。

本発明の押出ラミネート成形による積層体の製造方法においては、基材の少なくとも片面に一層のポリオレフィン系樹脂組成物を押出ラミネートする場合のみならず、たとえば二種以上のポリオレフィン系樹脂組成物または基材側をポリオレフィン系樹脂組成物とし、その外側に他の樹脂を用いて、基材片面に二層以上を押出ラミネートする場合、および基材両面にポリオレフィン系樹脂組成物を押出ラミネートする場合等にも有効である。

尚、本発明においては、基材とポリオレフィン系樹脂組成物層の間に接着剤やアンカーコート剤を必要とするものではないが、これら接着剤やアンカーコート剤等を使用することも可能ではある。

押出ラミネート成形する際の装置としては、通常Tダイ方式の装置を用いることができる。ラミネート層の厚みは特に制限はなく、適宜選択される。

また、上述した4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物からなる層を有する積層体の場合、その積層体の押出ラミネーション工程時のラミネート温度を調整することにより、表面の濡れ性を制御することができ、表面の接着性を調整できる。

また、上述した4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物からなる層と、4-メチル-1-ペンテン系樹脂のみからなる層とを有する複数層は、例えば、4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物と、4-メチル-1-ペンテン系樹脂とを共押出しし、該4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物からなる溶融膜にオゾン処理を施す樹脂表面処理工程と、供給された基材の少なくとも片面に、前記溶融膜のオゾン処理の施された面を圧接する積層工程とを有する共押出ラミネーション法を利用する方法によって容易に製造できる。また、4-メチル-1-ペンテン系樹脂からなるフィルムを冷却ロール側に供給して圧接、積層する所謂サンドラミネーションによっても製造され得る。

4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物からなる層を有する積層体の場合、4-メチル-1-ペンテン系樹脂のもつ優れた透明性、耐熱性、ガス透過性、耐薬品性等を損なうことなく、低い成形温度で、また、高速成形によっても、層間の接着強度が高い積層体が可能となる。特にオゾン処理を併用することにより、より高い層間強度を発揮する。

特に、4-メチル-1-ペンテン系樹脂からなる層／4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物からなる層／基材 としての構成の積層体とすることにより、層間接着強度が高い上に、耐熱性が高く、耐久性能が高い積層体となる。

【剥離基体】

種々のラベル、粘着シート、接着シート、合成樹脂フィルム・キャストイング成膜等においては、剥離基体が利用される

上述した本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、この剥離基体への利用に適している。

本発明に係る剥離基体は、基材層上に、樹脂層を介して剥離材層が形成された層構成を有するもの、または、基材層上に、樹脂層が形成され、その樹脂層が表面に露出し、剥離材層としての機能を果たす層構成を有するものである。

まず、基材層上に、樹脂層を介して剥離材層が形成された層構成を有する剥離基体について説明する。例えば図2に示す剥離基体10のように、基材層12上に樹脂層14を介して剥離材層16が積層された構成を採る。

基材層は、用途に応じて適宜選択され、限定されるものではないが、一般に、合成樹脂、紙、織布、不織布が適用される。紙としては、上質紙、クラフト紙、グラシン紙、無機繊維混抄紙、合成樹脂混抄紙等が挙げられる。

剥離材層としては公知の種々のものが使用され、例えば、シリコーン樹脂（付加反応型、縮合反応型）、シリコーン・アルキド共重合体、或いはそれらとポリオレフィン系樹脂との混合物等からなるものが挙げられる。また、熱硬化型の他、放射線硬化型の剥離性材料が好適で、例えば、日本国特許公開公報（A）平3-79685号に記載のものが適用できる。

樹脂層は、上述した（A）ポリオレフィン系樹脂と（B）分子内不飽和結合を有する化合物とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物中における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当たり0.5個以上を有する（M）ポリオレフィン系樹脂組成物、またはさらに、（C）エポキシ化合物とを含有する（M2）ポリオレフィン系樹脂組成物、さらにまた、（D）エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂を含有する（M3）ポリオレフィン系樹脂組成物からなる層を有するものである。（A）成分のポリオレフィン系樹脂は、中でも、（A1）炭素数が3～20のポリオレフィン系樹脂が望ましい。

このポリオレフィン系樹脂組成物であると、異種材料である基材層や剥離材層等との接着強度が高く、ラミネート温度を低くしても高い接着強度を発現す



る。また、ラミネート成形速度を速くしても高い接着強度を維持することができる。

また、樹脂層がポリプロピレン系樹脂組成物からなるものであると、耐熱性の高い剥離基体ないし剥離性積層体となる。

尚、上述した剥離基体は、基材層、樹脂層、剥離材層の3層構成からなる積層体について説明したが、本発明はこれに限られるものではなく、本発明の作用効果を損なうことのない範囲内で、他の層を設けてよい。例えば、基材層の樹脂層の形成されていない側の面に他の任意の層を設けたり、また、基材層の両面に、それぞれ樹脂層および剥離材層を設けて5層構成として両表面が剥離材層となる剥離基体等としたり、樹脂層を複数層で構成してもよい。

尚、樹脂層、基材層、剥離材層等の各層の層厚は、限定されるものではなく、各層の機能を果たす範囲内で適宜設定される。

この剥離基体は、各層間の接着強度が高くなるように積層する方法であれば特にその製造方法は限定されるものではないが、上述した積層体の製造方法のように、押出ラミネート成形により積層して製造する方法が好適である。

即ち、①基材層を供給する基材層供給工程と、②ポリオレフィン系樹脂と、分子内不飽和結合を有する化合物とを含み、該分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当たり0.5個以上であるポリエチレン系樹脂組成物からなる溶融膜にオゾン処理を施す樹脂表面処理工程と、③前記供給された基材層の少なくとも片面に、前記溶融膜のオゾン処理の施された面を圧接する積層工程と、④得られた積層体の樹脂層上に剥離材層を設ける工程とを有する方法が望ましい。

即ち、基材層供給工程として、紙等からなる基材層をニップロールと冷却ロールの間に供給する。同時に、樹脂表面処理工程として、上述したポリオレフィン系樹脂組成物を溶融膜として押し出し、その溶融膜にオゾン処理を施す。そして、積層工程として、ニップロールと冷却ロールの間にて、基材層と溶融膜を圧接して積層する。この際、溶融膜のオゾン処理の施された面を基材層と接触するようにし、基材層と樹脂層からなる積層体を得られる。

さらに、その積層体の樹脂層14上に剥離材層16を形成するには、例えば、シリコン樹脂等を塗工し、加熱して硬化させればよい。また、上述した樹脂

層 1 4 となるポリオレフィン系樹脂組成物と、剥離材層 1 6 となる樹脂とを共押出しする共押出ラミネーション法によって同時に形成することもできる。また、剥離材層 1 6 となる樹脂からなるフィルムを樹脂層と冷却ロールの間に供給して圧接、積層する所謂サンドラミネーションによっても剥離材層 1 6 を同時に形成することができる。

また、樹脂層の押出ラミネーション工程時のラミネート温度を調整することにより、樹脂層の表面の濡れ性を制御することができるので、剥離材層を形成するにおいて、必要に応じて、樹脂層の表面の濡れ性を調整してもかまわない。

この剥離基体は、例えば図 2 に示すように、その剥離材層 1 6 上に被剥離体 2 0 を形成することにより剥離性積層体 2 4 となる。

被剥離体 2 0 は、紙や P E T フィルムなどからなる被剥離基材 2 2 と、この被剥離基材 2 2 を剥離材層 1 6 上に、剥離可能に接着する接着剤層 1 8 とからなる。

被剥離基材 2 2 には目的に応じて印刷等が施されて使用に供される。

接着剤層 1 8 には、被剥離基材 2 2 とは高い接着強度を発揮し、かつ、剥離材層 1 6 とは低い接着強度を発揮するものが適宜選択されて用いられる。

次に、基材層と樹脂層とを有し、その樹脂層が剥離材層として機能する剥離基体について説明する。例えば図 3 に示す剥離基体 1 0 のように、基材層 1 2 上に樹脂層 1 4 が積層された構成のものである。

基材層は、用途に応じて適宜選択され、限定されるものではなく、先に説明した剥離基体における基材層と同様のものを適用できる。

しかし、後述するように、上述した、(A) ポリオレフィン系樹脂と (B) 分子内不飽和結合を有する化合物とを含むポリオレフィン系樹脂組成物からなる層は、その粘着性を制御し、非粘着性を発現することができるので、この例の剥離基体においては、樹脂層自体が剥離性を有する。

即ち、このポリオレフィン系樹脂組成物からなる層であると、一方の面において異種材料である基材層等との接着強度が高く、ラミネート温度を低くしても高い接着強度を発現し、また、ラミネート成形速度を速くしても高い接着強

度を維持することができると共に、他方の面において剥離性をも発揮できる。

この態様においては、(A)成分としては、(A1)ポリプロピレン系樹脂や4-メチルーペンテン系樹脂等の結晶性の高い樹脂が、剥離性及び耐熱性が高くなるので好ましい。

尚、上述した剥離基体は、基材層、樹脂層の2層構成からなる積層体について説明したが、本発明はこれに限られるものではなく、本発明の作用効果を損なうことのない範囲内で、他の層を設けてよい。例えば、基材層の樹脂層の形成されていない側の面に他の任意の層を設けたり、また、基材層の両面に、それぞれ樹脂層を設けて3層構成として両表面が樹脂層となる剥離基体等としたり、樹脂層を複数層で構成してもよい。

尚、基材層、樹脂層等の各層の層厚は、限定されるものではなく、各層の機能を果たす範囲内で適宜設定される。

この剥離基体も上述した剥離基体と同様の製造方法によって製造され得る。

そして、樹脂層のオゾン処理の施されていない側の面は、ラミネート温度を低くして、樹脂層の表面の酸化を極力抑えることにより、剥離材層として非粘着性を発揮することができる。成形温度を230～270℃の範囲で制御することにより、粘着剤に対する剥離基体として十分な離型性を発揮できる。

このように、この剥離基体においては、その低温ラミネートが可能な特定の樹脂層は、一方の面においては接着性が高く、他方の面においては接着性が低くなるので、基材との接着性が極めて高いにも拘らず、剥離材層として十分に機能するものである。

従って、この剥離基体においては、シリコーン樹脂ないしその塗工工程を要しないので、剥離基体の層数を少なくすることができ、また、製造工程数を削減することができる。

この剥離基体は、例えば図3に示すように、その樹脂層14上に被剥離体20を形成することにより剥離性積層体24となる。

被剥離体20は、紙やPETフィルムなどからなる被剥離基材22と、この被剥離基材22を樹脂層14上に、剥離可能に接着する接着剤層18とを有してなる。

被剥離基材 2 2 には目的に応じて印刷等が施されて使用に供される。

接着剤層 1 8 には、被剥離基材 2 2 とは高い接着強度を発揮し、かつ、樹脂層 1 4 とは低い接着強度を発揮するものが適宜選択されて用いられる。

この剥離基体においては、目止め層やシリコン樹脂等が不要であるので、層数が少なく、製造も容易でコストダウンを図ることができる。

#### 【工程シート】

靴、鞆、ベルト、手帳等の装丁や壁装材などとして、種々の織布にポリ塩化ビニルやウレタン等の樹脂からなる表皮材を設けた多層シートが広く使用されている。これらのシート材は、表面に凹凸模様を付すことにより、立体的な意匠を施したり、特に靴や鞆等に用いる場合には合成皮革として本革らしさを醸し出して用いられる。

エンボスを付与するには、表面にエンボス模様の刻まれたプレス板やロールを押圧して転写する方法が一般的であるが、特に生産量に限りのある小ロット生産が必要である場合等には、エンボスが表面に付与されている工程シートを用いて押圧する方法が採られる。

上述した本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、この工程シートへの利用に適している。

本発明に係る工程シートは、基材上に工程層が形成された層構成のもの、または、基材上に接着層を介して表面層が形成された層構成のものである。

まず、基材上に工程層が形成された層構成の工程シートについて説明する。この工程シートは、例えば図 4 に示す工程シート 1 4 のように、少なくとも、基材 1 3 と工程層 1 5 を有するものである。

基材は、用途に応じて適宜選択され、限定されるものではないが、一般に、紙、織布、不織布が適用される。紙としては、上質紙、クラフト紙、グラシン紙、無機繊維混抄紙、合成樹脂混抄紙等が挙げられる。

工程層としては、上述した (A) ポリオレフィン系樹脂と (B) 分子内不飽和結合を有する化合物とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物中における分子内不飽和結合の数が  $10^3$  炭素当た

り0.5個以上を有する(M)ポリオレフィン系樹脂組成物、またはさらに、  
(C)エポキシ化合物とを含有する(M2)ポリオレフィン系樹脂組成物、さらにまた、(D)エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂を含有する(M3)ポリオレフィン系樹脂組成物からなる層を有するものである。

(A)成分のポリオレフィン系樹脂は、中でも、(A1)炭素数が3~20のポリオレフィン系樹脂が望ましい。特に、ポリプロピレン系樹脂が望ましい。また、(A1)成分として4-メチル-1-ペンテン系樹脂も望ましい。

尚、上述した工程シートは、基材、工程層の2層構成からなる積層体について説明したが、これに限られるものではなく、本発明の作用効果を損なうことのない範囲内で、他の層を設けてよい。例えば、基材の工程層の形成されていない側の面に他の任意の層を設けたり、工程層を複数層で構成してもよい。

尚、工程層や基材等の各層の層厚は、限定されるものではなく、各層の機能を果たす範囲内で適宜設定される。

工程シートは、各層間の接着強度が高くなるように積層する方法であれば特にその製造方法は限定されるものではなく、上述した積層体の製造方法を利用できる。押出ラミネーションにより積層して製造する方法が好適である。例えば、①基材を供給する基材供給工程と、②ポリオレフィン系樹脂と、分子内不飽和結合を有する化合物とを含み、該分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当り0.5個以上であるポリオレフィン系樹脂組成物からなる溶融膜にオゾン処理を施す樹脂表面処理工程と、③供給された基材の少なくとも片面に、前記溶融膜のオゾン処理の施された面を圧接する積層工程とを有する方法が望ましい。

尚、工程シートとしては、工程層にエンボスを付与するのは必ずしも必須ではないが、エンボス等の転写シートとして利用する場合には、所定のエンボスが形成されているプレス板やロールを押圧する加工を施せばよい。

工程層の表面には、必要に応じて、シリコーン系離型剤などで表面処理しておくことが好ましい。

また、工程層の押出ラミネーション工程時のラミネート温度を調整することにより、転写面の濡れ性を制御することができ、表面の接着性を調整できる。

この工程シートを用いてエンボス加工に用いるには、例えば、合成皮革を製

造するには、図5に示すように、まず、表面に所定のエンボスが付与されている工程シート14を繰出しロール21から繰り出して、ガイドロール20等を経てピンチロール22と冷却ロール24の間に導入する。

また、基布12を繰出しロール18から繰出し、同様にピンチロール22と冷却ロール24の間に導入する。

さらに、Tダイ等を備えた押出機28からウレタン樹脂やPVC等の熔融状態の表皮材10を、ピンチロール22と冷却ロール24との間であって、工程シート14と基布12との間に導入する。この際の樹脂の押出成形温度は、100～250℃の範囲である。

そして、これら工程シート14／表皮材10／基布12はピンチロール22と冷却ロール24との間で圧着され、かつ表皮材10はエンボス加工されると同時に冷却固化され、図4に示すような表皮材10及び基布12からなる多層合成皮革11が製造される。

その後、表皮材10と基布12とからなる多層合成皮革11は、巻取りロール19に巻取られると共に、工程シート14は多層合成皮革用巻取りロール19とは異なる方向に引き出されて巻取りロール17に巻取られる。この工程シート14は、複数回の使用が可能である。こうして、多層合成皮革が連続的に製造される。

また、平坦に広げた工程シート上に、ウレタン樹脂やPVC等を塗布し、加熱し、硬化して樹脂膜を形成した後に、その樹脂膜を工程シートから剥離することによっても、表面にエンボスが形成された樹脂膜からなる合成皮革を製造することができる。

合成皮革を製造するにあたって、表面にエンボスの形成されたプレス板やロールを使用する方法では、それらの寿命がきたり、エンボスの変更をするときには、大型なプレス板やロールを交換しなければならず、大変な労力を要するばかりか、コストも高くなる。その上、エンボス押圧後に樹脂を乾燥させて安定させる必要があり、製造に長時間を要する。

しかしながら、上述した図5に示した方法等のように工程シートを用いれば、工程シート14を取り替えるのみで種々のエンボス加工が可能となり、また樹

脂は瞬時に冷却固化するので、非常に簡易かつ短時間で安価に多層合成皮革を製造することができる。

以上のようにして製造される多層合成皮革の各層の厚みは、用途によって異なるため一義的に決められるものではない。しかし、表皮材の厚みは、エンボス加工を行うことから、少なくとも40  $\mu\text{m}$ 以上の厚みであることが好ましい。また、最大厚みは、成形加工性の点から最大500  $\mu\text{m}$ までの範囲である。一方、基布の厚みは、10  $\mu\text{m}$ から500  $\mu\text{m}$ の範囲である。また、用途によっては、基布と表皮材以外の層、例えば保護層等をさらに設けて、3層以上の積層体とすることも可能である。

また、工程層がポリプロピレン系樹脂組成物からなるので、耐熱性の高い工程シートとなる。

また、上述した工程層を上述した4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物からなる層と、4-メチル-1-ペンテン系樹脂のみからなる層とを有する複数層で構成したものについては、例えば、4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物と、4-メチル-1-ペンテン系樹脂とを共押出しし、該4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物からなる溶融膜にオゾン処理を施す樹脂表面処理工程と、供給された基材の少なくとも片面に、前記溶融膜のオゾン処理の施された面を圧接する積層工程とを有する共押出ラミネーション法を利用する方法によって容易に製造できる。また、4-メチル-1-ペンテン系樹脂からなるフィルムを冷却ロール側に供給して圧接、積層する所謂サンドラミネーションによっても製造され得る。

また、工程層が4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物からなるものであると、特に耐熱性の高い工程シートとなる。

特に、4-メチル-1-ペンテン系樹脂からなる層/4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物からなる層/基材とした構成の工程シートとすることにより、層間接着強度が高い上に、耐熱性が高く、耐久性能が高い工程シートとなる。

次に、基材上に接着層を介して表面層が形成された層構成の工程シートについて説明する。この工程シートは、例えば図6に示す工程シート14のように、

少なくとも、基材13と接着層16と表面層15を有するものである。

基材は、用途に応じて適宜選択され、限定されるものではなく、上述した工程シートにおける基材が適用できる。

そして、接着層として、上述した(A)ポリオレフィン系樹脂と(B)分子内不飽和結合を有する化合物とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物中における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当たり0.5個以上を有する(M)ポリオレフィン系樹脂組成物、またはさらに、(C)エポキシ化合物を含有する(M2)ポリオレフィン系樹脂組成物、さらにまた、(D)エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂を含有する(M3)ポリオレフィン系樹脂組成物からなる層を有するものである。

(A)成分のポリオレフィン系樹脂は、中でも、(A1)炭素数が3~20のポリオレフィン系樹脂が望ましい

このポリオレフィン系樹脂組成物であると、異種材料である基材等との接着強度が高く、ラミネート温度を低くしても高い接着強度を発現し、また、ラミネート成形速度を速くしても高い接着強度を維持することができる。

表面層としては、炭素数が3~20の $\alpha$ -オレフィンの単独重合体若しくは共重合体又はこれらと他のポリオレフィンとの組成物が望ましい。中でも、4-メチル-1-ペンテン系樹脂またはその組成物が好適である。その組成物としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、4-メチル-1-ペンテン系樹脂などの相互混合物が挙げられる。それらの中でも、特に耐熱性、剥離性、或いは接着層との接着強度などの点から、ポリプロピレン系樹脂、4-メチル-1-ペンテン系樹脂の混合物が性能、価格等の点で好ましい。

4-メチル-1-ペンテン系樹脂としては、4-メチル-1-ペンテン単独、または、これと1種または複数種の他の炭素数2~16の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体等が挙げられる。

また、この4-メチル-1-ペンテン系樹脂成分の荷重5.0kgでのメルトフローレート(260℃)は20~500g/10min.であることが好ましく、より好ましくは50~300g/10min.である。

該メルトフローレートが低すぎても高すぎても成形性が劣る。



この表面層の好ましいポリオレフィンとしては、具体的には、プロピレン単独重合体（ホモポリプロピレン）の他、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれか、あるいはこれらの2種以上を組み合わせ使用することができる。

ブロック共重合体またはランダム共重合体のモノマーとしては、エチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1等のプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィン類が用いられるが、なかでもエチレンが特に好ましい。これらの共重合体中のプロピレン含量は60～100モル%が好ましく、80～99モル%が特に好ましい。

$\alpha$ -オレフィンとしてエチレンを用いたブロック共重合体にあつては、分子内のエチレン-プロピレンブロックがホモポリプロピレンブロックに分散してゴム弾性を示し、ゴム成分として機能する。このゴム成分の含量としては、ブロック共重合体の10～25重量%が好ましい。

このポリプロピレン成分の化合物は、荷重2.16kgでのメルトフローレート（230℃）が10～100g/10min.であることが好ましく、より好ましくは20～80g/10min.である。メルトフローレートが低すぎても高すぎても成形性が劣る。

この発明における表面層は、4-メチル-1-ペンテン系樹脂単独でもよいが、接着層との接着強度を向上させるために、好ましくはポリオレフィンとの組成物層で形成することが望ましく、特に表面層の耐熱性、剥離性、接着層との接着強度を保持するためには、ポリプロピレンを混合した4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物が好ましい。

4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物は、上記の4-メチル-1-ペンテン系樹脂成分が2～50重量%及びポリオレフィン成分が98～50重量%の範囲で配合されることが望まれる。より好ましくは、4-メチル-1-ペンテン系樹脂成分が10～20重量%、ポリオレフィン成分が90～80重量%である。剥離性または耐熱性の点においては、4-メチル-1-ペンテン系樹脂が多い方が好ましいが、この4-メチル-1-ペンテン系樹脂は一般に高価なものであり、経済性と接着層との接着強度を保持することを考慮すると、上記範囲内とすることが望ましい。

また、本発明における4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物全体としては、その荷重2.16kgでのメルトフローレート(230℃)が0.001~1000g/10min.であることが望ましい。より好ましくは0.1~100g/10min.であり、さらに好ましくは1.0~50g/10min.である。メルトフローレートが低すぎても高すぎても成形性が劣る。

また、4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物は、その融点が220~250℃のものが好ましく、230~240℃であればより好ましい。

該組成物を得るためのブレンド方法としては、通常の混合操作、たとえばタンブラーミキサー法、ヘンシェルミキサー法、バンバリーミキサー法、または押出造粒法などにより行うことができる。

該組成物を得るにあたっては、中和剤、分散剤、酸化防止剤、滑材、耐候性改良剤、帯電防止剤、顔料、フィラーなどの他の付加的成分を本発明の効果を阻害しない範囲で配合することができる。

この4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物からなる表面層であると、耐熱性がきわめて高く、一旦付与したエンボスの残存性に優れる上に、表面の剥離性にきわめて優れており、工程シートとして優れているものである。

尚、上述した工程シートは、基材、接着層、表面層の3層構成からなる積層体について説明したが、本発明はこれに限られるものではなく、本発明の作用効果を損なうことのない範囲内で、他の層を設けてよい。例えば、基材の接着層の形成されていない側の面に他の任意の層を設けたり、接着層を複数層で構成してもよい。

接着層や基材等の各層の層厚は、限定されるものではなく、各層の機能を果たす範囲内で適宜設定される。

この工程シートは、各層間の接着強度が高くなるように積層する方法であれば特にその製造方法は限定されるものではないが、押出ラミネーションにより積層して製造する方法が好適である。

例えば、図7に示すように、紙等からなる基材13を繰出機40から所定速度で繰り出し、ニップロール34と冷却ロール32の間に送給すると共に、接着層となる溶融樹脂膜状態の樹脂と表面層となる溶融樹脂膜状態の樹脂とを押

出機 30 からニップロール 34 と冷却ロール 32 との間の冷却ロール 32 側に共押し出しし、接着層が基材 13 と接するように供給することで、基材 13 上に接着層 16 と表面層 15 がラミネートされた積層体が製造される。その後、得られた基材 13 と接着層 16 と表面層 15 からなる工程シートは、巻取機 42 に巻き取られる。

押出成形時の樹脂温度は、一般に、280～350℃であるが、本発明においては300℃未満にすることができる。

また、表面層 15 となる樹脂からなるフィルムを接着層と冷却ロール 32 の間に供給して圧接、積層する所謂サンドラミネーションによっても形成することができる。

尚、工程シートとしては、表面層にエンボスを付与するのは必ずしも必須ではないが、エンボス等の転写シートとして利用する場合には、所定のエンボスが形成されているプレス板やロールを押圧すればよい。

表面層の表面には、必要に応じて、シリコーン系離型剤などで表面処理しておくことが好ましい。

この工程シートにおいては、表面層として、4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を使用する場合において、4-メチル-1-ペンテン系樹脂と、ポリオレフィン、特にポリプロピレンとは結晶化温度が異なることから、押出ラミネーションすることにより、粘度の低い4-メチル-1-ペンテン系樹脂が表面に偏析するようになる。その結果、得られる表面層においては、4-メチル-1-ペンテン系樹脂の割合はその表面において多くなり、4-メチル-1-ペンテン系樹脂を少量配合しておくだけで、4-メチル-1-ペンテン系樹脂による高い剥離性と耐熱性が表面層において高効率に発揮されるようになる。

また、表面層の押出ラミネーション工程時のラミネート温度を調整することにより、転写面の濡れ性を制御することができ、表面の剥離性を調整できる。

また、少量の4-メチル-1-ペンテン系樹脂の使用量で高効率に効果が発揮されるので、コスト増加も僅かである。

【包装材】

上述した本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、この積層体からなる包装材への利用に適している。

即ち、本発明に係る包装材は、上述した特定のポリオレフィン系樹脂組成物からなる層と基材とを少なくとも有するものである。以下に、諸例を示して説明する。

包装材例1は、少なくとも、基材と樹脂層とシーラント層とを有する積層体からなるものであって、例えば図8に示す積層体のように、基材12上に樹脂層14を介してシーラント層16が積層された構成を採る。

基材は、包装材の基材として適当なものが用途に応じて適宜選択され、特にバリア性材料からなるものが好適で、例えば、ポリエステル、ポリアミド、エチレンビニルアルコール（EVOH）、ポリビニルアルコール、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、及びこれらの延伸物、印刷物、アルミニウム、金属または金属酸化物を蒸着したフィルム等、またはこれらの多層構造体からなるものが良好である。

シーラント層としては公知の種々のものが使用され、例えば、高圧ラジカル法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等、特に、高圧ラジカル法低密度ポリエチレン、チーグラ系或いはメタロセン系線状低密度ポリエチレンが好適である。

樹脂層としては、上述した（A）ポリオレフィン系樹脂と（B）分子内不飽和結合を有する化合物とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物中における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当たり0.5個以上を有する（M）ポリオレフィン系樹脂組成物、またはさらに、

（C）エポキシ化合物とを含有する（M2）ポリオレフィン系樹脂組成物、さらにまた、（D）エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂を含有する（M3）ポリオレフィン系樹脂組成物からなるものが適用される。

このポリオレフィン系樹脂組成物であると、異種材料である基材やシーラント層等との接着強度が高く、ラミネート温度を低くしても高い接着強度を発現する。また、ラミネート成形速度を速くしても高い接着強度を維持できる。

尚、上述した積層体は、基材、樹脂層、シーラント層の3層構成からなる積

層体について説明したが、本発明はこれに限られるものではなく、本発明の作用効果を損なうことのない範囲内で、他の層を設けてよい。例えば、基材の樹脂層の形成されていない側の面に他の任意の層を設けたり、また、基材の両面に、それぞれ樹脂層およびシーラント層を設けて5層構成としたり、樹脂層を複数層で構成してもよい。また、基材として、紙、プラスチック層などの多層構造体を使用し、その片面若しくは両面に樹脂層を設け、さらにシーラント層を設けたものも差し支えない。

尚、樹脂層、基材、シーラント層等の各層の層厚は、限定されるものではなく、各層の機能を果たす範囲内で適宜設定される。

この包装材は、各層間の接着強度が高くなるように積層する方法であれば特にその製造方法は限定されるものではないが、押出ラミネーションにより積層して製造する方法が好適であり、基材に対して、樹脂層とシーラント層とを共押出して積層成形したり、また、樹脂層が間に挟まれるようにしてサンドイッチラミネーションしたりすることが好適である。

例えば、図9に示すように、基材供給工程として、アルミニウム箔やポリアミドフィルム等からなる基材12を繰出機40から所定速度で繰出し、ニップロール34と冷却ロール32の間に供給する。同時に、低密度ポリエチレンフィルム等からなるシーラント層16をサンド繰出機44から同様に供給し、さらに、樹脂表面処理工程として、上述した樹脂層となるポリオレフィン系樹脂組成物を溶融膜状態として押出機30から基材12とシーラント層16の間に供給し、その際、溶融膜にオゾン処理を施す。押出ラミネート成形する際の装置としては、通常、T型ダイ方式の装置を用いることができる。

そして、積層工程として、ニップロール34と冷却ロール32の間にて、基材12と樹脂層14とシーラント層16が圧接されてラミネートされた積層体が製造される。その後、得られた基材12と樹脂層14とシーラント層16からなる積層体は、巻取工程として、巻取機42に巻き取られる。

押出成形時の樹脂温度は、一般に、280～350℃であるが、300℃未満にすることができる。

また、樹脂層の押出ラミネーション工程時のラミネート温度を調整すること

により、樹脂層の表面の濡れ性を制御できるので、シーラント層を形成するにおいて、必要に応じて、樹脂層の表面の濡れ性を調整してもかまわない。

この包装材を用いて種々の製品の包装に用いるには、ヒートシール等の周知の接合技術を用いて袋状等にすればよく、包装手段は特に制限されるものではない。

この包装材は、工業用、産業用、家庭用品などの一般包装材、例えば、タイヤ等の自動車部品、家庭用品のパッケージ、鉄鋼コイル、気泡シートの梱包、紙ロール材等の包装材、液体合成洗剤、界面活性剤、シャンプー、リンス、液体肥料、現像液、塗料、各種薬品、各種オイル等の種々の固体、液体、気体の袋材としての包装材に好適なものである。特に、薬品等の軽量物の包装材に特に適している。

また、食品・医療用包装材としても用いることができ、乾燥食品や水物食品等の袋材、例えば、水、乳製品、ジュース、酒、コーヒー、茶、醤油、ソース類、豆腐等の飲食品用包装材、医薬品等用の医療用包装材に好適なものである。

本発明によれば、成形速度を高められることから、生産性を格段に向上させることができる上に、低温で成形できることから、発煙による作業環境及び周辺への影響を極力抑えることができ、また、残存臭気も殆どない。

包装材例2は、少なくとも樹脂製基材層と樹脂層とガスバリア性層とを有するもので、例えば図10に示すように、他の層を有するものでもよい。この包装材は、食品・医療用包装材に特に適している。

図示例の食品・医療用包装材は、ガスバリア性層10の一方の面上に樹脂層12を介して樹脂製基材層16が積層している他、さらに、ガスバリア性層10の他方の面上に、樹脂層14を介してシーラント層18が積層しているものである。

樹脂製基材層16としては、食品・医療用包装材の基材として用いられるものが望ましく、例えば、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル等が挙げられる。

樹脂層12、14としては、上述したポリオレフィン系樹脂組成物（M）、

(M1)、(M2)、(M3)) からなるものが適用される。

ガスバリア性層 10 は、用途に応じて適宜選択され、限定されるものではないが、ポリエステル、ポリアミド、エチレンビニルアルコール (EVOH)、ポリビニルアルコール、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、アルミニウム、金属または金属酸化物を蒸着したフィルム等からなるものが挙げられ、なかでも、ポリエステル、ポリアミド、EVOH、アルミニウム箔が望ましい。

シーラント層 18 としては公知の種々のものが使用され、食品・医療用包装材の用途等に応じて適宜選択されるもので、種々の樹脂からなるものが好ましい。例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの他、PET 等のポリエステル、ポリアミド等が例示できる。飲食品等用という点から、添加剤を含有していない低密度ポリエチレンまたは直鎖状低密度ポリエチレン、高圧ラジカル法低密度ポリエチレン、チーグラ系或いはメタロセン系線状低密度ポリエチレンが特に適している。

このようなシーラント層 18 を形成することにより、包装材から生じる臭気をより削減することができる。

尚、上述した食品・医療用包装材用積層体は、樹脂製基材層 16 / 樹脂層 12 / ガスバリア性層 10 / 樹脂層 14 / シーラント層 18 の 5 層構成からなる積層体について説明したが、本発明はこれに限られるものではなく、少なくとも、樹脂製基材層 / 樹脂層 / ガスバリア性層 / の 3 層を有していればよく、発明の作用効果を損なうことのない範囲内で、上述例の他、他の層構成でもよい。

尚、樹脂製基材層、樹脂層やガスバリア性層等の各層の層厚は、限定されるものではなく、各層の機能を果たす範囲内で適宜設定される。

食品・医療用包装材は、各層間の接着強度が高くなるように積層する方法であれば特にその製造方法は限定されるものではないが、押出ラミネーションにより積層して製造する方法が好適であり、ガスバリア性層に対して、樹脂層と樹脂製基材層とを共押出して積層成形したり、また、樹脂層が間に挟まれるようにしてサンドイッチラミネーションしたりすることが好適である。

例えば、上述した5層構成の積層体は次のようにして製造できる。

図11に示すように、ガスバリア性層供給工程として、アルミニウム箔やポリアミドフィルム等からなるガスバリア性層10を繰出機40から所定速度で繰出し、ニップロール34と冷却ロール32の間に供給する。同時に、樹脂表面処理工程として、上述した樹脂層となるポリオレフィン系樹脂組成物と樹脂製基材層となる樹脂とを溶融膜状態として押出機30から共押出する。その際、溶融膜にオゾン処理を施す。押出ラミネート成形する際の装置としては、通常、T型ダイ方式の装置を用いることができる。

そして、積層工程として、ニップロール34と冷却ロール32の間にて、ガスバリア性層10と樹脂層12と樹脂製基材層16が圧接されてラミネートされた積層体が製造される。その後、得られたガスバリア性層10と樹脂層12と樹脂製基材層16からなる積層体は、巻取工程として、巻取機42に巻き取られる。尚、この方法では、樹脂表面処理工程および積層工程が、樹脂層上に樹脂製基材層を設ける工程を兼ね備えている。

さらに同様にして、その積層体を繰出機40から所定速度で繰出し、ニップロール34と冷却ロール32の間に、積層体のガスバリア性層が冷却ロール32側になるように供給する。同時に、樹脂表面処理工程として、上述した樹脂層となるポリオレフィン系樹脂組成物とシーラント層となる樹脂とを溶融膜状態として押出機30から共押出する。その際、溶融膜にオゾン処理を施す。

そして、積層工程として、ニップロール34と冷却ロール32の間にて、積層体と樹脂層とシーラント層が圧接されてラミネートされた積層体が製造される。こうして、図10に示すような5層構成の包装材が製造される。

押出成形時の樹脂温度は、一般に、280～350℃であるが、300℃未満にすることができる。

オゾン処理を施すことにより、押出成形時の樹脂温度を200～310℃、より好ましくは、200～300℃、より好ましくは、240～280℃、さらに好ましくは250～280℃の低温でも接着強度を低下させずにラミネートができる。従って、臭気の発生を削減できる。

この積層体を用いて食品・医療用包装材にするには、ヒートシール等の周知



の接合技術を用いて食品・医療用包装材とすればよく、食品・医療用包装材形成手段は特に制限されるものではない。例えば、この積層体を所定形状に切断し、ヒートシールにより接合して食品・医療用包装材、袋材形状に形成すればよい。

本発明によれば、成形速度を高められることから、生産性を格段に向上させることができる上に、低温で成形できることから、発煙による作業環境及び周辺への影響や、臭気の発生を極力抑えた食品・医療用に適した包装材となる。

### 【容器】

上述した本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、積層体からなる容器への利用に適している。

即ち、本発明に係る容器は、少なくとも基材と樹脂層を有する積層体からなるものである。好ましくは例えば図10に示すように、他の層を有するものである。

以下に、諸例を示して説明する。

図10に示す容器に用いる積層体例1は、基材10の一方の面上に樹脂層12、表面層16が積層し、他方の面上に同様に樹脂層14と表面層18が形成されているものである。

基材は、用途に応じて適宜選択され、限定されるものではないが、紙、プラスチックまたはアルミニウム箔が望ましい。紙としては、板紙、上質紙、クラフト紙、グラシン紙、無機繊維混抄紙、合成樹脂混抄紙等が挙げられる。

基材としてポリプロピレンや高密度ポリエチレン等のように耐熱性の高いプラスチック等を用いれば、耐熱性のある容器とすることができる。

樹脂層としては、上述した(A)ポリオレフィン系樹脂と(B)分子内不飽和結合を有する化合物とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物中における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当たり0.5個以上を有する(M)ポリオレフィン系樹脂組成物、またはさらに、

(C)エポキシ化合物とを含有する(M2)ポリオレフィン系樹脂組成物、さらにまた、(D)エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂を含

有する（M3）ポリオレフィン系樹脂組成物からなる層が適用される。

このポリオレフィン系樹脂組成物であると、異種材料である基材等との接着強度が高く、ラミネート温度を低くしても高い接着強度を発現し、また、ラミネート成形速度を速くしても高い接着強度を維持することができる。

本例で示されている表面層は、容器の用途等に応じて適宜選択されるもので、種々の樹脂からなるものが好ましい。例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの他、PET等のポリエステル、ポリアミド等が例示できる。

食品・医療用容器としては、添加剤を含有していない低密度ポリエチレンまたは直鎖状低密度ポリエチレンが特に適している。

尚、上述した積層体からなる容器は、表面層／樹脂層／基材／樹脂層／表面層の5層構成からなる容器について説明したが、これに限られるものではなく、少なくとも、基材／樹脂層の2層を有していればよく、発明の作用効果を損なうことのない範囲内で、他の層構成でもよい。また、基材を多層構造としたものでもよく、例えば、紙と印刷されたPETフィルムとからなる積層体を基材とみなすもの等も含まれる。

尚、樹脂層や基材等の各層の層厚は、限定されるものではなく、各層の機能を果たす範囲内で適宜設定される。

容器例1に用いる積層体の製造方法は、各層間の接着強度が高くなるように積層する方法であれば特にその製造方法は限定されるものではないが、押出ラミネーションにより積層して製造する方法が好適である。

例えば、図11に示すように、紙等からなる基材10を繰出機40から所定速度で繰り出し、ニップロール34と冷却ロール32の間に送給すると共に、樹脂層12となる熔融樹脂膜状態の樹脂と表面層16となる熔融樹脂膜状態の樹脂とを押出機30からニップロール34と冷却ロール32との間の冷却ロール32側に共押し出しし、樹脂層が基材10と接するように供給することで、基材10上に樹脂層12と表面層16がラミネートされた積層体（以下、この3層構成の積層体を便宜上「内層」と称する）が製造される。

そして、この内層に対して、再び、樹脂層14となる熔融樹脂膜状態の樹脂

と表面層 18 となる熔融樹脂膜状態の樹脂とを押出機 30 からニップロール 34 と冷却ロール 32 との間の冷却ロール 32 側に共押し出しし、樹脂層が内層の基材 10 と接するように供給することで、基材 10 上に樹脂層 14 と表面層 18 がラミネートされた図 10 に示す積層体が製造される。得られた積層体は、巻取機 42 に巻き取られる。

押出成形時の樹脂温度は、一般に、280～350℃であるが、本発明においては300℃未満にすることができる。

樹脂層 12, 14 にはオゾン処理を施しておくことが望ましい。オゾン処理は、Tダイから出た熔融樹脂膜の、基材と接着する側の面に、オゾン供給器 36 からオゾンを吹きつければよく、オゾン処理条件としては、5～1000 g/h r、より好ましくは100～500 g/h r の範囲である。

このオゾン処理を施すことにより、押出成形時の樹脂温度を200～300℃、より好ましくは240～280℃の低温でも適正なラミネートができる。

この積層体を用いて容器にするには、ヒートシール等の周知の接合技術を用いて容器とすればよく、容器形成手段は特に制限されるものではない。例えば、この積層体を所定形状に打ち抜き、ヒートシールにより接合して容器形状に組み立てればよい。

また、容器の形状も特に制限されるものではなく、例えば、ゲーベルタイプ容器やブリックタイプ容器、スタンディングパウチ容器とすることができる。

この容器は、工業薬品や産業資材などの非飲食用製品、例えば、液体合成洗剤、界面活性剤、シャンプー、リンス、液体肥料、現像液、塗料、各種薬品、各種オイル等の種々の固体、液体、気体の容器に好適なものである。特に、薬品等の容器に特に適している。

また、耐熱性のある基材を用いれば、加熱殺菌消毒に供されるレトルト容器にも適用できる。

また、乾燥食品や水物食品、例えば、水、乳製品、ジュース、酒、コーヒー、茶、醤油、ソース類、豆腐等の容器にも好適である。また、血液用バッグ（容器）、輸液バッグ（容器）等の医療用容器にも好適である。

本発明によれば、成形速度を高められることから、生産性を格段に向上させ

ることができる上に、低温で成形できることから、発煙による作業環境及び周辺への影響や、臭気の発生を極力抑えた容器が可能となる。

容器例２に用いる積層体は、少なくとも基材層と樹脂層とガスバリア性層とを有するもので、例えば図１２に示すように、他の層を有するものでもよい。この容器は食品・医療用容器に特に好適である。

図示例の食品・医療用容器に用いられる積層体は、ガスバリア性層１８の一方の面上に樹脂層１４を介して基材層１０が積層している他、さらに、基材層１０上に樹脂層１２を介してポリエチレン層１６が積層し、ガスバリア性層１８の他方の面上に、樹脂層２０を介してシーラント層２２が積層しているものである。

基材層１０としては、食品・医療用容器の基材として用いられるものであれば特に制限されるものではなく、例えば、板紙、上質紙、クラフト紙、グラシン紙、無機繊維混抄紙、合成樹脂混抄紙等が挙げられる。

樹脂層１２，１４，２０としては、上述したポリオレフィン系樹脂組成物（（Ｍ）、（Ｍ１）、（Ｍ２）、（Ｍ３））からなるものが適用される。

このポリオレフィン系樹脂組成物であると、異種材料である基材層やガスバリア性層等との接着強度が高く、ラミネート温度を低くしても高い接着強度を発現し、また、ラミネート成形速度を速くしても高い接着強度を維持できる。

ガスバリア性層１８は、用途に応じて適宜選択され、限定されるものではないが、ポリエステル、ポリアミド、エチレンビニルアルコール（ＥＶＯＨ）、ポリビニルアルコール、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、アルミニウム、金属または金属酸化物を蒸着したフィルム等からなるものが挙げられ、なかでも、ポリエステル、ポリアミド、ＥＶＯＨ、アルミニウム箔が望ましい。

シーラント層２２としては公知の種々のものが使用され、食品・医療用容器の用途等に応じて適宜選択されるもので、種々の樹脂からなるものが好ましい。例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの他、ＰＥＴ等のポリエステル、ポリ

アミド等が例示できる。飲食品用という点から、添加剤を含有していない低密度ポリエチレンまたは直鎖状低密度ポリエチレン、高圧ラジカル法低密度ポリエチレン、チーグラ系或いはメタロセン系線状低密度ポリエチレンが特に適している。

ポリエチレン層 16 としても、このシーラント層 22 に適用できるポリエチレンから選択される。

このようなシーラント層 22 ないしポリエチレン層 16 を形成することにより、容器から生じる臭気をより削減することができる。

尚、上述した食品・医療用容器に用いる積層体は、ポリエチレン層 16 / 樹脂層 12 / 基材層 10 / 樹脂層 14 / ガスバリア性層 18 / 樹脂層 20 / シーラント層 22 の 7 層構成からなる積層体について説明したが、これに限られるものではなく、少なくとも、紙層 / 樹脂層 / ガスバリア性層 / の 3 層を有していればよく、本発明の作用効果を損なうことのない範囲内で、上述例の他、他の層構成でもよい。

尚、紙層、樹脂層やガスバリア性層等の各層の層厚は、限定されるものではなく、各層の機能を果たす範囲内で適宜設定される。

この食品・医療用容器の積層体は、各層間の接着強度が高くなるように積層する方法であれば特にその製造方法は限定されるものではないが、押出ラミネーションにより積層して製造する方法が好適である。

例えば、上述した 7 層構成の積層体は次のようにして製造できる。

まず、図 13 に示すように、基材層 10 を繰出機 40 から所定速度で繰り出し、ニップロール 34 と冷却ロール 32 の間に送給すると共に、樹脂層 12 となる熔融樹脂膜状態の樹脂とポリエチレン層 16 となる熔融樹脂膜状態の樹脂とを押出機 30 からニップロール 34 と冷却ロール 32 との間の冷却ロール 32 側に共押し出しし、樹脂層 12 が基材層 10 と接するように供給することで、基材層 10 上に樹脂層 12 とポリエチレン層 16 がラミネートされた積層体 24 が製造され、巻取機 42 に巻き取られる。

また、同様に、ガスバリア性層 18 を繰出機 40 から所定速度で繰り出し、ニップロール 34 と冷却ロール 32 の間に送給すると共に、樹脂層 20 と

なる熔融樹脂膜状態の樹脂とシーラント層 2 2 となる熔融樹脂膜状態の樹脂とを押出機 3 0 からニップロール 3 4 と冷却ロール 3 2 との間の冷却ロール 3 2 側に共押し出しし、樹脂層 2 0 がガスバリア性層 1 8 と接するように供給することで、ガスバリア性層 1 8 上に樹脂層 2 0 とシーラント層 2 2 がラミネートされた積層体 2 6 が製造され、巻取機 4 2 に巻き取られる。

そして、図 1 4 に示すように、上記製造した積層体 2 4 を主繰出機 4 0 から繰り出し、上記積層体 2 6 をサンド繰出機 4 4 から繰り出し、押出機 3 0 から上記ポリエチレン系樹脂組成物を押し出し、積層体 2 4 の基材層 1 0 と、積層体 2 6 のガスバリア性層 1 8 がそれぞれこの熔融したポリオレフィン系樹脂組成物に接するように、ニップロール 3 4 と冷却ロール 3 2 の間で圧接してサンドラミネートすることにより、図 1 2 に示す層構成の積層体が製造される。

押出成形時の樹脂温度は、一般に、280～350℃であるが、本発明においては300℃未満にすることができる。

樹脂層 1 2, 1 4, 2 0 にはオゾン処理を施しておくことが望ましい。オゾン処理は、Tダイから出た熔融樹脂膜に、オゾン供給器 3 6 からオゾンを吹きつければよく、オゾン処理条件としては、5～1000g/hr、より好ましくは100～500g/hrの範囲である。

このオゾン処理を施すことにより、押出成形時の樹脂温度を200～310℃、より好ましくは、200～300℃、より好ましくは、240～280℃、さらに好ましくは250～280℃の低温でも接着強度を低下させずにラミネートができる。従って、臭気の発生を削減できる。

また、基材層 1 0、ガスバリア性層 1 8 に対しても、プレヒート処理、コロナ処理、火炎処理、UV処理等の表面処理を行うことができるが、中でもコロナ処理を施しておくことが望ましく、コロナ処理を施したガスバリア性層とオゾン処理を施した樹脂層との層間接着強度はきわめて高くなる。コロナ処理としては、コロナ放電器 3 8 を用いて、1～300W分/m<sup>2</sup> が好ましく、より好ましくは10～100W分/m<sup>2</sup> の範囲で放電するのが好適である。

この積層体を用いて食品・医療用容器にするには、ヒートシール等の周知の接合技術を用いて食品・医療用容器とすればよく、食品・医療用容器形成手段

は特に制限されるものではない。例えば、この積層体を所定形状に打ち抜き、ヒートシールにより接合して食品・医療用容器形状に組み立てればよい。

また、食品・医療用容器の形状も特に制限されるものではなく、例えば、ゲーベルタイプ容器やブリックタイプ容器、スタンディングパウチ容器とすることができる。

この食品用容器は、乾燥食品や水物食品、例えば、水、乳製品、ジュース、酒、コーヒー、茶、醤油、ソース類、豆腐等の容器に好適なものである。また、本発明の医療用容器は、血液用バッグ（容器）、輸液バッグ（容器）等に好適である。

本発明によれば、成形速度を高められることから、生産性を格段に向上させることができる上に、低温で成形できることから、発煙による作業環境及び周辺への影響や、臭気の発生を極力抑えた食品・医療用に適した容器となる。

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はそれらにより限定されるものではない。

尚、下記全ての実施例、比較例における評価方法のうち、発煙と臭気の評価方法は次の通りである。

〔発煙〕

- a：全く煙が見えなかった。
- b：少し煙が見えた。
- c：煙が非常に多かった。

〔臭気〕

パネラーによる官能テストで3段階に評価した。

- A：殆ど臭気を感じなかった。
- B：少し臭気を感じた。
- C：強く臭気を感じた。

【実施例1】

〔実施例1-1〕

230℃におけるメルトフローレートが20g/10min.のポリプロピレン樹脂が97重量%、150℃でのMFRが3.0g/10min.である1,2-ポリブタジエン樹脂が3.0重量%になるようなポリプロピレン樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表1に示す条件で紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気評価を行った。評価した結果を表1に示した。

#### [実施例1-2]

上記実施例1-1のポリプロピレン樹脂が93重量%、上記実施例1-1の1,2-ポリブタジエン樹脂が7.0重量%になるようなポリプロピレン樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表1に示す条件で紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気評価を行った。評価した結果を表1-1に示した。

#### [実施例1-3]

上記実施例1-1のポリプロピレン樹脂が99重量%、上記実施例1-1の1,2-ポリブタジエン樹脂が1.0重量%になるようなポリプロピレン樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表1-1に示す条件で紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気評価を行った。評価した結果を表1-1に示した。

#### [比較例1-1、1-3]

上記実施例1-1のポリプロピレン樹脂のみを、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて表1に示す条件で紙上にラミネート



して積層体を製造した。

製造時の発煙の状況及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気評価を行った。評価した結果を表1に示した。

〔比較例1-2〕

上記実施例1-1のポリプロピレン樹脂が99.95重量%、上記実施例1-1, 2-ポリブタジエン樹脂が0.05重量%になるようなポリプロピレン樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表1-1に示す条件で紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気評価を行った。評価した結果を表1-1に示した。

〔評価方法〕

〔紙との接着強度〕

紙製基材との接着強度は、層間剥離作業を行った時の状況から以下の3段階の評価基準で評価した。

◎：紙とポリエチレンが強固に一体化し、樹脂の糸引きもなし

△：それほど丁寧でなくとも剥離可能

×：容易に剥がれる

表 1

	実施例			比較例		
	1-1	1-2	1-3	1-1	1-2	1-3
(A)成分名	PP			PP		
(A)成分MFR (230℃)(g/10min.)	20			20		
(B)成分名	1,2-ポリブタジエン			—	1,2-ポリブタジエン	—
(B)成分MFR (g/10min.)	3.0 (150℃)			—	3.0 (150℃)	—
(B)成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	250			—	250	—
(B)成分量	3.0%	7%	1.0%	0	0.05%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	7.5	17.5	2.5	0	0.13	0
基材	クラフト紙			クラフト紙		
成形温度(℃)	270			270		310
成形速度(m/min)	100			100		100
エアギャップ(mm)	130			130		130
フィルム厚(μm)	30			30		30
オゾン処理	有り			有り		
接着強度	◎	◎	△	×	×	△
臭気	A	A	A	A	A	C
発煙	a	a	a	a	a	C

オゾン処理条件：50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

以上の結果から次のことがわかる。(B)成分を欠く比較例1-1に比べ、(B)成分を用いた全ての実施例は基材に十分に接着している。一方、比較例1-2のように、(B)成分の配合量が過少な場合には本発明の効果を発揮することができない。また、比較例1-3のように、成形温度を310℃に高めることにより、接着強度は向上するものの、臭気や発煙が著しくなってしまう。

## 【実施例 2】

後述する各実施例、比較例においては、下記の各樹脂成分を用いた。

LDPE (I) : メルトフローレート (190℃) が 15 g/10min.、密度が 0.918 g/cm<sup>3</sup> の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

LDPE (II) : メルトフローレート (190℃) が 8.2 g/10min.、密度が 0.918 g/cm<sup>3</sup> の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

1,2-ポリブタジエン樹脂 : メルトフローレート (150℃) は 9.0 g/10min.。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素。

## [実施例 2-1, 2-2]

上記 LDPE (I) が 93.0 重量%、上記 1,2-ポリブタジエン樹脂が 7.0 重量%、エポキシ化大豆油 (ESO) が 1500 ppm になるようにポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物中の 10<sup>3</sup> 炭素当りの分子内不飽和結合の数を赤外分析法 (IR) で測定した。

90mm 押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、図 1 に示すように、得られたポリエチレン系樹脂組成物からなる溶融樹脂膜状態の樹脂層にオゾン処理を施し、これを基材 10 上に下記表に示す条件でラミネートして積層体を製造した。

基材 10 として、実施例 2-1 では PET フィルム、実施例 2-2 ではポリアミドフィルムを用いた。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気の測定を行なった。評価結果を表 2-1, 2-2 に示した。

## [実施例 2-3, 2-4]

上記 LDPE (I) が 99.0 重量%、1,2-ポリブタジエン樹脂が 1.0 重量%、エポキシ化大豆油が 1500 ppm になるようなポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を用いて、90mm 押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、下記表に示す条件で基材上にラミネートして積層体を製造した。

基材10として、実施例2-3ではPETフィルム、実施例2-4ではポリアミドフィルムを用いた。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気の測定を行なった。評価結果を表2-1, 2-2に示した。

[実施例2-5, 2-6]

上記LDPE(I)が93.0重量%、上記1,2-ポリブタジエン樹脂が7.0重量%、エポキシ化大豆油が1000ppmになるようにポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

下記表に示す条件で基材上に、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用して積層体を製造した。

基材10として、実施例2-5ではPETフィルム、実施例2-6ではポリアミドフィルムを用いた。

[比較例2-1, 2-2]

上記LDPE(I)のみを90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて下記表に示す条件で基材上にラミネートして積層体を製造した。基材10として、比較例2-1ではPETフィルム、比較例2-2ではポリアミドフィルムを用いた。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気の測定を行なった。評価結果を表2-1, 2-2に示した。

[比較例2-3, 2-4]

上記LDPE(I)が93重量%、上記1,2-ポリブタジエン樹脂が7重量%になるようなポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、下記表に示す条件で基材上にラミネートして積層体を製造した。

基材10として、比較例2-3ではPETフィルム、比較例2-4ではポリアミドフィルムを用いた。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気の測定を行なった。評価結果を表2-1, 2-2に示した。

[比較例 2-5, 2-6]

上記LDPE (II) のみを90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて下記表に示す条件で基材上にラミネートして積層体を製造した。但し、溶融樹脂にオゾン処理は施さなかった。

基材10として、比較例2-5ではPETフィルム、比較例2-6ではポリアミドフィルムを用いた。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気の測定を行なった。評価結果を表2-1, 2-2に示した。

[評価方法]

[接着強度1]

得られた積層体について、積層体の流れ方向に幅15mmの短冊状に切断し、万能引張試験機（オリエンテック（株）製）を用いて、基材と樹脂層の界面で剥離（180°剥離、剥離速度300mm/分）して接着強度を調べた。

[接着強度2]

各種積層体を40℃、湿度80%の条件で24時間保持した後に、接着強度1と同様にして測定した。

表 2-1

項目	実施例			比較例		
	2-1	2-3	2-5	2-1	2-3	2-5
(A)成分名	LDPE (I)			LDPE (I)		LDPE (II)
(A)成分MFR	15			15		8.2
(B)成分名	1,2-ホリブタジエン			—	1,2-ホリブタジエン	—
(B)成分MFR (g/10min.)	9.0 (150℃)			—	9.0 (150℃)	—
(B)成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	250			—	250	—
(B)成分量	7.0%	1.0%	7.0%	0	7.00%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	17.5	2.5	17.5	0	17.5	0
(C)成分名	ESO	ESO	ESO	—	ESO	
(C)成分量(ppm)	1500	1500	1000	0	0	
基材	PET			PET		PET
成形温度 (℃)	270			270		320
成形速度(m/min)	150			150		150
IA-ギャップ (mm)	120			120		120
フィルム厚(μm)	30			30		30
オゾン処理	有り			有り		なし
接着強度1	650	430	630	60	410	230
接着強度2	620	400	350	—	150	120
臭気	A	A	A	A	A	C
発煙	a	a	a	a	a	c

オゾン処理条件：50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

表 2-2

	実施例			比較例		
	2-2	2-4	2-6	2-2	2-4	2-6
(A) 成分名	LDPE (I)			LDPE (I)		
(A) 成分MFR	15			15		
(B) 成分名	1,2-ポリブタジエン			—	1,2-ポリブタジエン	—
(B) 成分MFR	9.0 (150℃)			—	9.0 (150℃)	—
(B) 成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	250			—	250	—
(B) 成分量	7.0%	1.0%	7.0%	0	7.00%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	17.5	2.5	17.5	0	17.5	0
(C) 成分名	ESO	ESO	ESO	—	ESO	—
(C) 成分量(ppm)	1500	1500	1000	0	0	
基材	ナイロンフィルム			ナイロンフィルム		
成形温度 (℃)	270			270		
成形速度 (m/min)	150			150		
エアギャップ (mm)	120			120		
フィルム厚 (μm)	30			30		
オゾン処理	有り			有り		
接着強度1	650	480	630	60	860	250
接着強度2	630	420	620	—	210	50
臭気	A	A	A	A	A	C
発煙	a	a	a	a	a	c

オゾン処理条件：50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

以上から、本実施例の積層体では、基材がPETフィルムであっても、または、ポリアミドフィルムであっても、高い成形速度で、かつ、低い成形温度でありながら、高い接着強度を発揮している。これに対して、(B)成分を欠く比較例1, 2では接着強度が低い。(C)成分を含まない比較例3, 4では、状態調整後の接着強度が低下してしまった。また、(B)成分を欠き且つオゾン処理を施していない比較例5, 6においては、成形温度を高くすることにより、接着強度を改善できているものの、発煙が生じてしまった。

## 【実施例3】

後述する各実施例、比較例においては、下記の各樹脂成分を用いた。

MeP (I) : メルトフローレート (260℃) が 100 g/10min. の 4-メチル-1-ペンテン系樹脂。

MeP (II) : メルトフローレート (260℃) が 80 g/10min. の 4-メチル-1-ペンテン系樹脂。

PB (I) : メルトフローレート (150℃) が 9.0 g/10min. の 1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

PB (II) : メルトフローレート (150℃) が 3.0 g/10min. の 1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

## 【実施例3-1】

上記 MeP (I) が 85 重量%、上記 PB (I) が 15 重量%になるように 4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を調製した。

得られた 4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物中の 10<sup>3</sup> 炭素当りの分子内不飽和結合の数を赤外分析法 (IR) で測定した。

90mm押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、図 1 に示すように、4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物からなる熔融樹脂膜にオゾン処理を施し、これをコロナ処理を施した上質紙 (160 g/m<sup>2</sup>) 10 上に表 3-1 に示す条件でラミネートして積層体を製造した。

得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 3-1 に示した。

## 【実施例3-2】

上記 MeP (I) が 97.5 重量%、PB (I) が 2.5 重量%になるような 4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を調製した。

得られた 4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、表 3-1 に示す条件で、実施例 3-1 と同様に、上質紙上にラミネートして積層体を製造した。

得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 3



－ 1 に示した。

〔実施例 3－3〕

上記 Me P (I) が 85 重量%、上記 PB (I) が 15 重量%になるように 4－メチル－1－ペンテン系樹脂組成物を調製した。

得られた 4－メチル－1－ペンテン系樹脂組成物を基材 13 側に、上記 Me P (I) を冷却ロール 32 側になるように表 3－1 に示す条件で上質紙上に、90mm 押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用して共押出ラミネートして、Me P (I) / Me P (I) + PB (I) / 基材の 3 層構成の積層体を製造した。Me P (I) からなる層と Me P (I) + PB (I) からなる層の厚さはいずれも 25  $\mu$ m であった。

得られた積層体について樹脂層 (Me P (I) / Me P (I) + PB (I)) と基材との間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 3－1 に示した。

〔比較例 3－1〕

上記 Me P (I) のみを 90mm 押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を用いて表 1 に示す条件で実施例 3－1 と同様にして上質紙上にラミネートして積層体を製造した。

得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 3－1 に示した。

〔比較例 3－2〕

上記 Me P (I) が 99.9 重量%、上記 PB (II) が 0.1 重量%になるような 4－メチル－1－ペンテン系樹脂組成物を調製した。

得られた 4－メチル－1－ペンテン系樹脂組成物を用いて、90mm 押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、表 3－1 に示す条件で上質紙上にラミネートして積層体を製造した。

得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 3－1 に示した。

〔比較例 3－3〕

上記 Me P (II) のみを 90mm 押出機を備えた幅 1100mm のラミネー

ト成形機を用いて表 3-1 に示す条件で上質紙上にラミネートして積層体を製造した。但し、熔融樹脂にオゾン処理は施さなかった。

得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 3-1 に示した。

〔評価方法〕

〔紙との接着強度〕

上質紙製基材との接着強度は、層間剥離作業を行った時の状況から以下の 3 段階の基準で評価した。

◎：上質紙と 4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物層が強固に一体化し、樹脂の糸引きもなし

△：それほど丁寧でなくとも剥離可能

×：容易に剥がれる

表 3-1

項目	実施例			比較例		
	3-1	3-2	3-3	3-1	3-2	3-3
(A) 成分名	MeP (I)			MeP (I)		MeP (II)
(A) 成分MFR (260℃) (g/10min.)	100			100		80
(B) 成分名	1,2-ポリブタジエン			—	1,2-ポリブタジエン	—
(B) 成分MFR (g/10min.)	9.0 (150℃)			—	3.0 (150℃)	—
(B) 成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	250			—	250	—
(B) 成分量	15%	2.5%	15%	0	0.1%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	37.5	6.25	37.5	0	0.25	0
単層/共押出	単層		共押出	単層		
基材	上質紙			上質紙		
成形温度 (℃)	270			270		310
成形速度 (m/min)	120			120		120
エアギャップ (mm)	110			110		110
フィルム厚 (μm)	50			50		50
コロナ処理	7KW			7KW		7KW
オゾン処理	有り			有り		なし
接着強度	◎	△	◎	×	×	△

オゾン処理条件：50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

以上から、本実施例の積層体では、高い成形速度で、かつ、低い成形温度でありながら、高い接着強度を発揮している。これに対して、(B)成分を欠く比較例1、または、分子内不飽和結合数が少ない比較例2では、接着強度が低い。また、(B)成分を欠き且つオゾン処理を施していない比較例3においては、成形温度を高くすることによって、接着強度が改善できている。

## 【実施例4】

## [実施例4-1]

230℃でのメルトフローレートが30 g/10min. のポリプロピレン系樹脂(I) が97重量%、230℃でのMFRが3.0 g/10min. のエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPM) が3重量%になるようなポリプロピレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物中の $10^3$ 炭素当りの分子内不飽和結合の数を赤外分析法(IR)で測定した。

さらに、このポリプロピレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表1に示す条件で紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気評価を行った。評価した結果を表4-1に示した。

## [実施例4-2]

上記実施例4-1のポリプロピレン系樹脂(I) が90重量%、150℃でのMFRが9.0 g/10min. である1,2-ポリブタジエン樹脂が10重量%になるようなポリプロピレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表4-1に示す条件で紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気評価を行った。評価した結果を表4-1に示した。

## [実施例4-3]

上記実施例4-1のポリプロピレン系樹脂(I) が99.0重量%、150℃でのMFRが9.0 g/10min. である1,2-ポリブタジエン樹脂が1.0重量%になるようなポリプロピレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表4-1に示す条件で紙上にラミネートして積層体を製造した。製造時の発煙の状況及び得られた積層体につい

て層間の接着強度と臭気評価を行った。評価した結果を表4-1に示した。

〔比較例4-1〕

上記実施例4-1のポリプロピレン系樹脂(I)のみを、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて表4-1に示す条件で紙上にラミネートして積層体を製造した。製造時の発煙の状況及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気評価を行った。評価した結果を表4-1に示した。

〔比較例4-2〕

230℃でのメルトフローレートが20g/10min.のポリプロピレン系樹脂(II)が99.95重量%、MFRが3.0重量%の1,2-ポリブタジエン樹脂が0.05重量%になるようなポリプロピレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表4-1に示す条件で紙上にラミネートして積層体を製造した。製造時の発煙の状況及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気評価を行った。評価した結果を表4-1に示した。

〔比較例4-3〕

230℃でのメルトフローレートが20g/10min.のポリプロピレン系樹脂(II)のみを、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて表4-1に示す条件で紙上にラミネートして積層体を製造した。製造時の発煙の状況及び得られた積層体について層間の接着強度と臭気評価を行った。評価した結果を表4-1に示した。

〔評価方法〕

〔紙との接着強度〕

紙製基材との接着強度は、層間剥離作業を行った時の状況から以下の3段階の評価基準で評価した。

◎：紙とポリプロピレン系樹脂組成物層が強固に一体化し、樹脂の糸引きもなし

△：それほど丁寧でなくとも剥離可能

×：容易に剥がれる

表 4-1

項目	実施例			比較例		
	4-1	4-2	4-3	4-1	4-2	4-3
(A) 成分名	PP (I)			PP (I)	PP (II)	
(A) 成分MFR (230℃) (g/10min.)	30			30	20	
(B) 成分名	EPDM	1,2-ポリブタジエン		—	1,2-ポリブタジエン	—
(B) 成分MFR (g/10min.)	3.0 (230℃)	9.0 (150℃)		—	3.0 (150℃)	—
(B) 成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	70	250		—	250	—
(B) 成分量	3.0%	10%	1.0%	0	0.05%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	2.1	25	2.5	0	0.13	0
基材	クラフト紙			クラフト紙		
成形温度 (℃)	270			270	310	
成形速度 (m/min)	120			120	120	
エアギャップ (mm)	120			120	120	
フィルム厚 (μm)	40			40	40	
コロナ処理	6KW			6KW	6KW	
オゾン処理	有り			有り	なし	
接着強度	◎	◎	△	×	×	△
臭気	A	A	A	A	A	C
発煙	a	a	a	a	a	c

オゾン処理条件：50g/m<sup>2</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

以上の結果から次のことがわかる。(B)成分を欠く比較例1に比べ、  
(B)成分を用いた全ての実施例は基材に十分に接着している。一方、比較例2のように、分子内不飽和結合数が少ない場合には本発明の効果を発揮することができない。比較例3では、成形温度を高くすることにより、接着強度が多少改善されているものの、臭気が強く、発煙が多くなってしまった。

## § 剥離基体に関する実施例

## 【実施例 5】

後述する各実施例、比較例においては、下記の各樹脂成分を用いた。

LDPE (I) : メルトフローレート (190℃) が 8.5 g/10min.、密度が 0.918 g/cm<sup>3</sup> の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

LDPE (II) : メルトフローレート (190℃) が 20 g/10min.、密度が 0.918 g/cm<sup>3</sup> の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

LDPE (III) : メルトフローレート (190℃) が 8.2 g/10min.、密度が 0.918 g/cm<sup>3</sup> の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

混合 PE : 上記 LDPE (I) が 40 重量%と、メルトフローレートが 20 g/10min. の高密度ポリエチレンが 60 重量%の混合物。

EPDM : メルトフローレート (230℃) が 3.0 g/10min. のエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体。分子内不飽和結合数は 70 個/10<sup>3</sup> 炭素

PB (I) : メルトフローレート (150℃) が 3.0 g/10min. の 1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

PB (II) : メルトフローレート (150℃) が 9.0 g/10min. の 1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

## 【実施例 5-1】

上記 LDPE (I) が 97.5 重量%、上記 EPDM が 2.5 重量%になるようにポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物中の 10<sup>3</sup> 炭素当りの分子内不飽和結合の数を赤外分析法 (IR) で測定した。

90mm 押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、図 4 に示すように、得られたポリエチレン系樹脂組成物からなる熔融樹脂膜状態の樹脂層にオゾン処理を施し、これをコロナ処理を施したクラフト紙 12 上に表 5-1 に示す条件でラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 5-1 に示した。

さらに、樹脂層上に、シリコン樹脂を塗工し、硬化させて剥離基体を製造

した。

[実施例 5-2]

上記LDPE (I) が97.5重量%、PB (I) が2.5重量%になるようなポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表5-1に示す条件でクラフト紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表5-1に示した。

さらに、樹脂層上に、シリコン樹脂を塗工し、硬化させて剥離基体を製造した。

[実施例 5-3]

上記LDPE (I) が99.0重量%、上記PB (I) が1.0重量%になるようなポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表5-1に示す条件でクラフト紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表5-1に示した。

さらに、樹脂層上に、シリコン樹脂を塗工し、硬化させて剥離基体を製造した。

[実施例 5-4]

上記混合PEを93重量%と、上記PB (II) が7.0重量%になるようなポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表5-1に示す条件でクラフト紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表5-1に示した。



さらに、樹脂層上に、シリコーン樹脂を塗工し、硬化させて剥離基体を製造した。

〔実施例 5-5〕

上記LDPE (I) が97.5重量%、上記PB (I) が2.5重量%になるようにポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を基材層側に、上記LDPE (I) を冷却ロール32側になるように表5-1に示す条件でクラフト紙上に、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用して共押出ラミネートして、LDPE (I) /LDPE (I) +PB (I) /基材層の3層構成の積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について、樹脂層 (LDPE (I) /LDPE (I) +PB (I) ) と基材層との間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表5-1に示した。

さらに、樹脂層上に、シリコーン樹脂を塗工し、硬化させて剥離基体を製造した。

〔実施例 5-6〕

上記混合PEを93重量%と、上記PB (II) が7.0重量%のポリエチレン系樹脂組成物を基材層側に、混合PEを冷却ロール32側になるように、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表5-1に示す条件でクラフト紙上に共押出ラミネートして、混合PE /混合PE +PB (II) /基材層の3層構成の積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について、樹脂層 (混合PE /混合PE +PB (II) ) と基材層との間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表5-1に示した。

さらに、樹脂層上に、シリコーン樹脂を塗工し、硬化させて剥離基体を製造した。

〔比較例 5-1〕

上記LDPE (II) のみを90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて表5-2に示す条件でクラフト紙上にラミネートして積層

体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表5-2に示した。

[比較例5-2]

上記LDPE (II) が99.95重量%、上記PB (I) が0.05重量%になるようなポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表5-2に示す条件でクラフト紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表5-2に示した。

[比較例5-3]

上記LDPE (III) のみを90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて表5-2に示す条件でクラフト紙上にラミネートして積層体を製造した。但し、熔融樹脂にオゾン処理は施さなかった。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表5-2に示した。

[評価方法]

[紙との接着強度]

クラフト紙製基材との接着強度は、層間剥離作業を行った時の状況から以下の3段階の評価基準で評価した。

◎：クラフト紙とポリエチレン系樹脂層が強固に一体化し、樹脂の糸引きもなし

△：それほど丁寧でなくとも剥離可能

×：容易に剥がれる

表 5 - 1

項目	実施例					
	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
(A)成分名	LDPE (I)			混合PE	LDPE (I)	混合PE
(A)成分MFR (190° ) (g/10min.)	8.5			20/8.5	8.5	20/8.5
(B)成分名	EPDM	PB (I)	PB (I)	PB (Ⅱ)	PB (I)	PB (Ⅱ)
(B)成分MFR (g/10min.)	3.0 (230℃)	3.0 (150℃)	3.0 (150℃)	9.0 (150℃)	3.0 (150℃)	9.0 (150℃)
(B)成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	70	250	250	250	250	250
(B)成分量	2.5%	2.5%	1.0%	7.0%	2.5%	7.0%
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	1.9	6.3	2.6	17.5	6.3	17.5
単層/共押出	単層				共押出	
基材層	クラフト紙					
成形温度 (℃)	270					
成形速度 (m/min)	350					
エアギャップ (mm)	140					
フィルム厚 (μm)	20					
コロナ処理	7KW					
オゾン処理	有り					
接着強度	◎	◎	△	◎	◎	◎
発煙	a	a	a	a	a	a

オゾン処理条件：50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

表 5-2

項目	比較例		
	5-1	5-2	5-3
(A) 成分名	LDPE (Ⅱ)	LDPE (Ⅱ)	LDPE (Ⅲ)
(A) 成分MFR (190°) (g/10min.)	20	20	8.2
(B) 成分名	—	PB (Ⅰ)	—
(B) 成分MFR (g/10min.)	—	3.0 (150℃)	—
(B) 成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	—	250	—
(B) 成分量	0	0.05%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	0	0.13	0
単層/共押出	単層	単層	単層
基材層	クラフト紙		
成形温度 (℃)	270	270	270
成形速度 (m/min)	350	350	350
エアギャップ (mm)	140	140	140
フィルム厚 (μm)	20	20	20
コロナ処理	7KW	7KW	7KW
オゾン処理	有り	有り	なし
接着強度	×	×	△
発煙	a	A	c

オゾン処理条件：50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

以上から、本実施例の積層体では、高い成形速度で、かつ、低い成形温度でありながら、高い接着強度を発揮している。これに対して、(B)成分を欠く比較例1または、(B)成分の配合量が少ない比較例2では、接着強度が低い。また、(B)成分を欠き且つオゾン処理を施していない比較例3においては、成形温度を高くすることにより、接着強度を改善できているものの、発煙が生じてしまった。

## 【実施例 6】

後述する各実施例、比較例においては、下記の各樹脂成分を用いた。

PP (I) : メルトフローレート (230℃) が 30 g/10min. のポリプロピレン。

PP (II) : メルトフローレート (230℃) が 20 g/10min. のポリプロピレン。

PB (I) : メルトフローレート (150℃) が 9.0 g/10min. の 1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

PB (II) : メルトフローレート (150℃) が 3.0 g/10min. の 1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

## 【実施例 6-1】

上記 PP (I) が 90 重量%、上記 PB (I) が 10 重量%になるようにポリプロピレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物中の 10<sup>3</sup> 炭素当りの分子内不飽和結合の数を赤外分析法 (IR) で測定した。

90mm押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、図 4 に示すように、得られたポリプロピレン系樹脂組成物からなる熔融樹脂膜状態の樹脂層にオゾン処理を施し、これをコロナ処理を施したクラフト紙 12 上に表 6-1 に示す条件でラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 6-1 に示した。

さらに、樹脂層上に、シリコーン樹脂を塗工し、硬化させて剥離基体を製造した。

## 【実施例 6-2】

上記 PP (I) が 99.0 重量%、PB (I) が 1.0 重量%になるようなポリプロピレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、表 6-1 に示す条件でクラフト紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表6-1に示した。

さらに、樹脂層上に、シリコン樹脂を塗工し、硬化させて剥離基体を製造した。

[実施例6-3]

上記PP(I)が90重量%、上記PB(I)が10重量%になるようにポリプロピレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物を基材層側に、上記PP(I)を冷却ロール32側になるように表6-1に示す条件でクラフト紙上に、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用して共押出ラミネートして、PP(I)/PP(I)+PB(I)/基材層の3層構成の積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について、樹脂層(PP(I)/PP(I)+PB(I))と基材層との間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表6-1に示した。

さらに、樹脂層上に、シリコン樹脂を塗工し、硬化させて剥離基体を製造した。

[比較例6-1]

上記PP(I)のみを90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて表6-1に示す条件でクラフト紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表6-1に示した。

[比較例6-2]

上記PP(I)が99.95重量%、上記PB(II)が0.05重量%になるようなポリプロピレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表6-1に示す条件でクラフト紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表6-1に示した。

〔比較例6-3〕

上記PP (II) のみを90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて表1に示す条件でクラフト紙上にラミネートして積層体を製造した。但し、溶融樹脂にオゾン処理は施さなかった。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表6-1に示した。

〔評価方法〕

〔紙との接着強度〕

クラフト紙製基材との接着強度は、層間剥離作業を行った時の状況から以下の3段階の評価基準で評価した。

◎：クラフト紙とポリプロピレン系樹脂層が強固に一体化し、樹脂の糸引きもなし

△：それほど丁寧でなくとも剥離可能

×：容易に剥がれる

表 6 - 1

	実施例			比較例		
項目	6-1	6-2	6-3	6-1	6-2	6-3
(A) 成分名	PP (I)			PP (I)		PP (II)
(A) 成分MFR (230℃) (g/10min.)	30			30		20
(B) 成分名	1,2-ポリブタジエン			—	1,2-ポリブタジエン	—
(B) 成分MFR (g/10min.)	9.0 (150℃)			—	3.0 (150℃)	—
(B) 成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	250			—	250	—
(B) 成分量	10.0%	1.0%	10.0%	0	0.05%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	25	2.5	25	0	0.13	0
単層/共押出	単層		共押出	単層		
基材層	クラフト紙			クラフト紙		
成形温度 (℃)	270			270		310
成形速度 (m/min)	150			150		150
17-ギヤップ (mm)	120			120		120
フィルム厚 (μm)	20			20		20
コロナ処理	7KW			7KW		7KW
オゾン処理	有り			有り		なし
接着強度	◎	△	◎	×	×	△
発煙	a	a	a	a	a	C

オゾン処理条件 :  $50\text{g}/\text{m}^3 - 4.5\text{m}^3/\text{hr}$

以上から、本実施例の積層体では、高い成形速度で、かつ、低い成形温度でありながら、高い接着強度を発揮している。これに対して、(B)成分を欠く比較例1または、(B)成分の配合量が少ない比較例2では、接着強度が低い。また、(B)成分を欠き且つオゾン処理を施していない比較例3においては、成形温度を高くすることにより、接着強度を改善できているものの、発煙が生じてしまった。



## 【実施例 7】

後述する各実施例、比較例においては、下記の各樹脂成分を用いた。

LDPE (I) : メルトフローレート (190℃) が 8.5 g/10min.、密度が  $0.918 \text{ g/cm}^3$  の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

LDPE (II) : メルトフローレート (190℃) が 20 g/10min.、密度が  $0.918 \text{ g/cm}^3$  の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

LDPE (III) : メルトフローレート (190℃) が 8.2 g/10min.、密度が  $0.918 \text{ g/cm}^3$  の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

EPDM : メルトフローレート (230℃) が 3.0 g/10min. のエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体。分子内不飽和結合数は 70 個/ $10^3$  炭素

1,2-ポリブタジエン樹脂 : メルトフローレート (150℃) が 3.0 g/10min.。分子内不飽和結合数は 250 個/ $10^3$  炭素

## 【実施例 7-1】

上記 LDPE (I) が 98 重量%、上記 EPDM が 2.0 重量%になるようにポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物中の  $10^3$  炭素当りの分子内不飽和結合の数を赤外分析法 (IR) で測定した。

90mm 押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、図 4 に示すように、得られたポリエチレン系樹脂組成物からなる熔融樹脂膜状態の樹脂層にオゾン処理を施し、これをコロナ処理を施したクラフト紙 12 上に表 7-1 に示す条件でラミネートして剥離基体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた剥離基体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 7-1 に示した。

## 【実施例 7-2】

上記 LDPE (I) が 97.8 重量%、1,2-ポリブタジエン樹脂が 2.2 重量%になるようなポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を用いて、90mm 押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、表 7-1 に示す条件でクラフト紙上にラミネートして剥離基体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた剥離基体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表7-1に示した。

[実施例7-3]

上記LDPE (I) が99.3重量%、上記1,2-ポリブタジエン樹脂が0.7重量%になるようなポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表7-1に示す条件でクラフト紙上にラミネートして剥離基体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた剥離基体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表7-1に示した。

[実施例7-4]

上記LDPE (I) が97.0重量%、上記1,2-ポリブタジエン樹脂が3.0重量%になるようにポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を基材層側に、上記LDPE (I) を冷却ロール32側になるように表7-1に示す条件でクラフト紙上に、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用して共押出ラミネートして、LDPE (I) /LDPE (I) + 1,2-ポリブタジエン樹脂/基材層の3層構成の剥離基体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた剥離基体について、樹脂層(LDPE (I) /LDPE (I) + 1,2-ポリブタジエン樹脂) と基材層との間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表7-1に示した。

[比較例7-1]

上記LDPE (II) のみを90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて表7-1に示す条件でクラフト紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表7-1に示した。

[比較例7-2]

上記LDPE (II) が99.95重量%、上記1,2-ポリブタジエン樹脂が

0.05重量%になるようなポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表7-1に示す条件でクラフト紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表7-1に示した。

〔比較例7-3〕

上記LDPE (III) のみを90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて表7-1に示す条件でクラフト紙上にラミネートして積層体を製造した。但し、熔融樹脂にオゾン処理は施さなかった。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表7-1に示した。

〔評価方法〕

〔紙との接着強度〕

クラフト紙製基材との接着強度は、層間剥離作業を行った時の状況から以下の3段階の評価基準で評価した。

◎：クラフト紙と樹脂層が強固に一体化し、樹脂の糸引きもなし

△：それほど丁寧でなくとも剥離可能

×：容易に剥がれる

表 7-1

	実施例				比較例		
項目	7-1	7-2	7-3	7-4	7-1	7-2	7-3
(A) 成分名	LDPE (I)				LDPE (II)		LDPE (III)
(A) 成分MFR (190℃) (g/10min.)	8.5				20		8.2
(B) 成分名	EPDM	1,2-ポリブタジエン			—	1,2-ポリ ブタジエン	—
(B) 成分MFR (g/10min.)	3.0 (230℃)	3.0 (150℃)			—	3.0 (150℃)	—
(B) 成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	70	250			—	250	—
(B) 成分量	2.0%	2.2%	0.7%	3.0%	0	0.05%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	2	5.5	2.3	8	0	0.13	0
単層/共押出	単層			共押出	単層		
基材	クラフト紙				クラフト紙		
成形温度 (℃)	250				250		320
成形速度 (m/min)	300				300		350
エアギャップ (mm)	130				130		140
フィルム厚 (μm)	20				20		20
コロナ処理	7KW				7KW		7KW
オゾン処理	有り				有り		なし
接着強度	◎	◎	△	◎	×	×	△
発煙	a	a	a	a	a	a	c

オゾン処理条件：50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

以上から、本実施例の剥離基体では、高い成形速度で、かつ、低い成形温度でありながら、高い接着強度を発揮している。これに対して、(B)成分を欠く比較例1または、(B)成分の配合量が少ない比較例2では、接着強度が低い。また、(B)成分を欠き且つオゾン処理を施していない比較例3においては、成形温度を高くすることにより、接着強度を改善できているものの、発煙が生じてしまった。

## § 工程シートに関する実施例

## 【実施例 8】

後述する各実施例、比較例においては、下記の各樹脂成分を用いた。

PP : メルトフローレート (230℃) が 35 g/10min. のポリプロピレン。

PB (I) : メルトフローレート (150℃) が 9.0 g/10min. の 1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

PB (II) : メルトフローレート (150℃) が 3.0 g/10min. の 1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

## [実施例 8-1]

上記 PP が 92 重量%、上記 PB (I) が 8 重量%になるようにポリプロピレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物中の 10<sup>3</sup> 炭素当りの分子内不飽和結合の数を赤外分析法 (IR) で測定した。

90mm 押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、図 1 に示すように、得られたポリプロピレン系樹脂組成物からなる熔融樹脂膜状態の工程層にオゾン処理を施し、これをコロナ処理を施した上質紙 (130 g/m<sup>2</sup>) 10 上に表 8-1 に示す条件でラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 8-1 に示した。

そして、この積層体の工程層に所定のエンボスを付与して工程シートを製造した。

得られた工程シートは、エンボス加工に供することが十分な程度に、エンボスが残存し、耐熱性が十分であった。

## [実施例 8-2]

上記 PP が 99.0 重量%、PB (I) が 1.0 重量%になるようなポリプロピレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物を用いて、90mm 押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、表 8-1 に示す条件で、実施例 8-1 と同様に、上質紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表8-1に示した。

そして、この積層体の工程層に所定のエンボスを付与して工程シートを製造した。得られた工程シートは、エンボス加工に供することが十分な程度に、エンボスが残存し、耐熱性が十分であった。

#### [実施例8-3]

上記PPが90重量%、上記PB(I)が10重量%になるようにポリプロピレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物を基材13側に、上記PPを冷却ロール32側になるように表8-1に示す条件で上質紙上に、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用して共押出ラミネートして、PP/PP+PB(I)/基材の3層構成の積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について工程層(PP/PP+PB(I))と基材との間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表8-1に示した。

そして、この積層体の工程層に所定のエンボスを付与して工程シートを製造した。得られた工程シートは、エンボス加工に供することが十分な程度に、エンボスが残存し、耐熱性が十分であった。

#### [比較例8-1]

上記PPのみを90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて表8-1に示す条件で上質紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表8-1に示した。

#### [比較例8-2]

上記PPが99.95重量%、上記PB(II)が0.05重量%になるようなポリプロピレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表8-1に示す条件で上質紙上にラミネートして積層体を製造した。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 8 - 1 に示した。

〔比較例 8 - 3〕

上記 P P (II) のみを 9 0 mm 押出機を備えた幅 1 1 0 0 mm のラミネート成形機を用いて表 1 に示す条件で上質紙上にラミネートして積層体を製造した。但し、熔融樹脂にオゾン処理は施さなかった。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 8 - 1 に示した。

〔評価方法〕

〔紙との接着強度〕

上質紙製基材との接着強度は、層間剥離作業を行った時の状況から以下の 3 段階の基準で評価した。

◎：上質紙と工程層が強固に一体化し、樹脂の糸引きもなし

△：それほど丁寧でなくとも剥離可能

×：容易に剥がれる

表 8-1

項目	実施例			比較例		
	8-1	8-2	8-3	8-1	8-2	8-3
(A) 成分名	PP			PP		
(A) 成分MFR	35			35		
(B) 成分名	1,2-ポリブタジエン			—	1,2-ポリブタジエン	—
(B) 成分MFR	9.0 (150℃)			—	3.0 (150℃)	—
(B) 成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	250			—	250	—
(B) 成分量	8.0%	1.0%	8.0%	0	0.05%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	20	2.5	20	0	0.13	0
単層/共押出	単層		共押出	単層		
基材	上質紙			上質紙		
成形温度 (℃)	270			270	310	
成形速度 (m/min)	120			120	120	
エッジアップ (mm)	110			110	110	
フィルム厚 (μm)	40			40	40	
コロナ処理	7KW			7KW	7KW	
オゾン処理	有り			有り	なし	
接着強度	◎	△	◎	×	×	△
発煙	a	a	a	a	a	c

オゾン処理条件 : 50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

以上から、本実施例の工程シートでは、高い成形速度で、かつ、低い成形温度でありながら、高い接着強度を発揮している。これに対して、(B)成分を欠く比較例1、または、(B)成分の配合量が少ない比較例2では、接着強度が低い。また、(B)成分を欠き且つオゾン処理を施していない比較例3においては、成形温度を高くすることにより、接着強度を改善できているものの、発煙が生じてしまった。



## 【実施例 9】

後述する各実施例、比較例においては、下記の各樹脂成分を用いた。

Me P (I) : メルトフローレート (260℃) が 100 g/10min. の 4-メチル-1-ペンテン系樹脂。

Me P (II) : メルトフローレート (260℃) が 80 g/10min. の 4-メチル-1-ペンテン系樹脂。

PB (I) : メルトフローレート (150℃) が 9.0 g/10min. の 1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

PB (II) : メルトフローレート (150℃) が 3.0 g/10min. の 1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

## 【実施例 9-1】

上記 Me P (I) が 90 重量%、上記 PB (I) が 10 重量%になるように 4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を調製した。

得られた 4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物中の 10<sup>3</sup> 炭素当りの分子内不飽和結合の数を赤外分析法 (IR) で測定した。

90mm押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、図 1 に示すように、得られた 4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物からなる熔融樹脂膜状態の工程層にオゾン処理を施し、これをコロナ処理を施した上質紙 (160 g/m<sup>2</sup>) 10 上に表 1 に示す条件でラミネートして積層体を製造した。

得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 9-1 に示した。

そして、この積層体の工程層に所定のエンボスを付与して工程シートを製造した。

得られた工程シートは、エンボス加工に供することが十分な程度に、エンボスが残存し、耐熱性が十分であった。

## 【実施例 9-2】

上記 Me P (I) が 98 重量%、PB (I) が 2.0 重量%になるような 4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を調製した。

得られた 4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機

を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表9-1に示す条件で、実施例9-1と同様に、上質紙上にラミネートして積層体を製造した。

得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表9-1に示した。

そして、この積層体の工程層に所定のエンボスを付与して工程シートを製造した。得られた工程シートは、エンボス加工に供することが十分な程度に、エンボスが残存し、耐熱性が十分であった。

#### [実施例9-3]

上記MeP(I)が90重量%、上記PB(I)が10重量%になるように4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を調製した。

得られた4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を基材13側に、上記MeP(I)を冷却ロール32側になるように表1に示す条件で上質紙上に、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用して共押出ラミネートして、MeP(I)/MeP(I)+PB(I)/基材の3層構成の積層体を製造した。MeP(I)からなる層とMeP(I)+PB(I)からなる層の厚さはいずれも20 $\mu$ mであった。

得られた積層体について工程層(MeP(I)/MeP(I)+PB(I))と基材との間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表9-1に示した。

そして、この積層体の工程層に所定のエンボスを付与して工程シートを製造した。得られた工程シートは、エンボス加工に供することが十分な程度に、エンボスが残存し、耐熱性が十分であった。

#### [比較例9-1]

上記MeP(I)のみを90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて表1に示す条件で実施例9-1と同様に上質紙上にラミネートして積層体を製造した。

得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表9-1に示した。

#### [比較例9-2]

上記MeP (I) が99.95重量%、上記PB (II) が0.05重量%になるような4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を調製した。

得られた4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、表9-1に示す条件で上質紙上にラミネートして積層体を製造した。

得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表9-1に示した。

〔比較例9-3〕

上記MeP (II) のみを90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて表9-1に示す条件で上質紙上にラミネートして積層体を製造した。但し、熔融樹脂にオゾン処理は施さなかった。

得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表9-1に示した。

〔評価方法〕

〔紙との接着強度〕

上質紙製基材との接着強度は、層間剥離作業を行った時の状況から以下の3段階の基準で評価した。

◎：上質紙と工程層が強固に一体化し、樹脂の糸引きもなし

△：それほど丁寧でなくとも剥離可能

×：容易に剥がれる

表 9-1

項目	実施例			比較例		
	9-1	9-2	9-3	9-1	9-2	9-3
(A)成分名	MeP (I)			MeP (I)		MeP (II)
(A)成分MFR (260℃) (g/10min.)	100			100		80
(B)成分名	1,2-ホリブタジエン			—	1,2-ホリブタジエン	—
(B)成分MFR (g/10min.)	9.0 (150℃)			—	3.0 (150℃)	—
(B)成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	250			—	250	—
(B)成分量	10.0%	2.0%	10.0%	0	0.05%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	25	5	25	0	0.13	0
単層/共押出	単層		共押出	単層		
基材	上質紙			上質紙		
成形温度 (℃)	270			270		310
成形速度 (m/min)	120			120		120
エッジャップ (mm)	110			110		110
フィルム厚 (μm)	50			50		50
コロナ処理	7KW			7KW		7KW
オゾン処理	有り			有り		なし
接着強度	◎	△	◎	×	×	△

オゾン処理条件：50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

以上から、本実施例の工程シートでは、高い成形速度で、かつ、低い成形温度でありながら、高い接着強度を発揮している。これに対して、(B)成分を欠く比較例1、または、(B)成分の配合量が少ない比較例2では、接着強度が低い。また、(B)成分を欠き且つオゾン処理を施していない比較例3においては、成形温度を高くすることによって、接着強度が改善できている。

## 【実施例10】

後述する各実施例、比較例においては、下記の各樹脂成分を用いた。

PP (I) : メルトフローレート (230℃) が 40 g/10min. のポリプロピレン。

PP (II) : メルトフローレート (230℃) が 20 g/10min. のポリプロピレン。

LDPE : メルトフローレート (190℃) が 7 g/10min. の低密度ポリエチレン。

PB : メルトフローレート (150℃) が 9.0 g/10min. の1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

4-メチル-1-ペンテン系樹脂 : 荷重 5.0 kg、260℃で測定したメルトフローレートが 100 g/10min.

## [実施例10-1]

上記PP (I) が75重量%、上記PBが10重量%、上記LDPEが15重量%となるようにポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリオレフィン系樹脂組成物中の10<sup>3</sup>炭素当りの分子内不飽和結合の数を赤外分析法 (IR) で測定した。

別途、上記PP (I) が80重量%、上記4-メチル-1-ペンテン系樹脂が20重量%となる4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を調製した。

90mm押出機と65mm押出機を備えた幅1100mmの共押出ラミネート成形機を使用し、図7に示すように、得られたポリオレフィン系樹脂組成物と4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を共押し出しし、ポリオレフィン系樹脂組成物からなる熔融樹脂膜状態の接着層にオゾン処理を施し、これをコロナ処理を施した板紙 (160 g/m<sup>2</sup>) 13上に表10-1に示す条件でラミネートして積層体を製造した。

得られた積層体について基材と接着層の間の接着強度と、表面層上の剥離性試験を行なった。評価結果を表10-1に示した。

そして、この積層体の表面層に所定のエンボスを付与して工程シートを製造した。

得られた工程シートは、エンボス加工に供することが十分な程度に、エンボスが残存し、耐熱性が十分であった。

[実施例 10-2]

上記PP (I) が84重量%、PBが1.0重量%、LDPEが15重量%になるようなポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリオレフィン系樹脂組成物を接着層に用いたこと以外は実施例 1と同様にして工程シートを製造した。

得られた工程シートは、エンボス加工に供することが十分な程度に、エンボスが残存し、耐熱性が十分であった。

[比較例 10-1]

上記PP (I) が85重量%、上記LDPEが15重量%のポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

別途、上記PP (I) が80重量%、上記4-メチル-1-ペンテン系樹脂が20重量%となる4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を調製した。

実施例 10-1と同様に、接着層としてポリオレフィン系樹脂組成物を用い、表面層として4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を用いて、板紙上にラミネートして積層体を製造した。

[比較例 10-2]

上記PP (I) が84.95重量%、上記PBが0.05重量%、上記LDPEが15重量%になるようなポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

別途、上記PP (I) が80重量%、上記4-メチル-1-ペンテン系樹脂が20重量%となる4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を調製した。

実施例 10-1と同様に、接着層としてポリオレフィン系樹脂組成物を用い、表面層として4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を用いて、板紙上にラミネートして積層体を製造した。

[比較例 10-3]

上記PP (I) が85重量%、上記LDPEが15重量%になるようなポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

別途、上記PP (I) が80重量%、上記4-メチル-1-ペンテン系樹脂

が20重量%となる4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を調製した。

実施例10-1と同様に、接着層としてポリオレフィン系樹脂組成物を用い、表面層として4-メチル-1-ペンテン系樹脂組成物を用いて、ラミネート温度を305℃として板紙上にラミネートして積層体を製造した。

〔比較例10-4〕

上記PP (II) が80重量%、上記LDPEが20重量%になるようなポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

そのポリオレフィン系樹脂組成物を板紙上にラミネートして積層体を製造した。

〔評価方法〕

〔紙との接着強度〕

紙製基材との接着強度は、層間剥離作業を行った時の状況から以下の3段階の基準で評価した。

◎：紙と接着層が強固に一体化し、樹脂の糸引きもなし

△：それほど丁寧でなくとも剥離可能

×：容易に剥がれる

〔表面層の剥離性試験〕

表面層上に、ウレタンペーストを厚さ100 $\mu$ mに塗布し、130℃で1分間の熱処理後に常温に冷却し、得られたウレタン被膜の剥離強度 (g/30mm幅) を引張試験機で測定した。

表 10-1

	項目	実施例		比較例			
		10-1	10-2	10-1	10-2	10-3	10-4
表面層	組成						
	4-メチル-1-ペンテン系樹脂	20%		20%			---
	ポリウレタン	80%		80%			—
接着層	(A)成分名	PP		PP			PP
	(A)成分MFR (230℃)(g/10min.)	40		40			20
	(B)成分名	1,2-ポリブタジエン		—	1,2-ポリブタジエン	—	—
	(B)成分MFR (g/10min.)	9.0 (150℃)		—	9.0 (150℃)	—	—
	(B)成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	250		—	250	—	—
	(B)成分量	10.0%	1.0%	0	0.05%	0	0
	組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	25	2.6	0	0.13	0	0
	基材	板紙		板紙			
	成形温度(℃)	270		270	305	305	
	成形速度(m/min)	150		150	150	150	
	エッジアップ(mm)	110		110	110	110	
	フィルム厚(μm)	—		---	—	40	
	表面層(μm)	15		15	15	—	
	接着層(μm)	25		25	25	—	
	コロナ処理	7KW		7KW	7KW	7KW	
	オゾン処理	有り		有り	なし	なし	
	接着強度	◎	◎	×	×	△	△
	剥離強度	7	7	7	7	12	70

オゾン処理条件：50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

表10から明らかなように、本実施例の工程シートでは、高い成形速度で、かつ、低い成形温度でありながら、高い接着強度を発揮し、しかも、4-メチル-1-ペンテン系樹脂を少量しか用いないにも拘らず、ポリウレタン被膜と剥離し易くなっている。



これに対して、接着層中に (B) 成分を欠く比較例 1、または、(B) 成分の配合量が少ない比較例 2 では、接着強度が低い。また、(B) 成分を欠き且つオゾン処理を施していない比較例 3 においては、成形温度を高くすることにより、接着強度を多少改善できているものの、発煙が生じてしまった。また、比較例 4 では、成形温度を高くすることにより、接着強度を多少改善できているものの、発煙が生じてしまい、かつ、4-メチル-1-ペンテン系樹脂成分を欠くので、ウレタン被膜の剥離強度が高くなってしまっている。

#### § 包装材に関する実施例

##### 【実施例 11】

後述する各実施例、比較例においては、下記の各樹脂成分を用いた。

LDPE (I) : メルトフローレート (190℃) が 20 g/10min.、密度が 0.918 g/cm<sup>3</sup> の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

LDPE (II) : メルトフローレート (190℃) が 8.2 g/10min.、密度が 0.918 g/cm<sup>3</sup> の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

1,2-ポリブタジエン樹脂 : メルトフローレート (150℃) は 3.0 g/10min.。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

##### 【実施例 11-1, 11-2】

上記 LDPE (I) が 95.0 重量%、上記 1,2-ポリブタジエン樹脂が 5.0 重量%になるようにポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物中の 10<sup>3</sup> 炭素当りの分子内不飽和結合の数を赤外分析法 (IR) で測定した。

90mm 押出機を備えた幅 1100mm のラミネート成形機を使用し、図 9 に示すように、得られたポリエチレン系樹脂組成物からなる熔融樹脂膜状態の樹脂層にオゾン処理を施し、これを基材 12 上に下記表に示す条件でラミネートして積層体を製造した。

基材 12 として、実施例 1 ではアルミニウム箔、実施例 2 ではコロナ処理を施したポリアミドフィルムを用いた。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測

定を行なった。評価結果を表11-1, 11-2に示した。

さらに、樹脂層上にシーラント層として高圧ラジカル法低密度ポリエチレンをラミネートして包装材を製造した。

得られた包装材は、ガス透過性がなく、包装に適したものであった。また、臭気もなく、食品用包装材または医療用包装材にも適用できるものであった。

[実施例11-3, 11-4]

上記LDPE(I)が99.0重量%、1,2-ポリブタジエン樹脂が1.0重量%になるようなポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、下記表に示す条件で基材上にラミネートして積層体を製造した。

基材12として、実施例3ではアルミニウム箔、実施例4ではポリアミドフィルムを用いた。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表11-1, 11-2に示した。

さらに、樹脂層上にシーラント層として高圧ラジカル法低密度ポリエチレンをラミネートして包装材を製造した。

得られた包装材は、ガス透過性がなく、包装に適したものであった。また、臭気もなく、食品用包装材または医療用包装材にも適用できるものであった。

[実施例11-5, 11-6]

上記LDPE(I)が95.0重量%、上記1,2-ポリブタジエン樹脂が5.0重量%になるようにポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を基材側に、上記LDPE(I)を冷却ロール30側になるように下記表に示す条件で基材上に、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用して共押出ラミネートして、LDPE(I)/LDPE(I)+1,2-ポリブタジエン樹脂/基材の3層構成の積層体を製造した。

基材12として、実施例5ではアルミニウム箔、実施例6ではポリアミドフィルムを用いた。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について、樹脂層（LDPE（I）／LDPE（I）＋1,2-ポリブタジエン樹脂）と基材との間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表11-1, 11-2に示した。

さらに、樹脂層上にシーラント層として高圧ラジカル法低密度ポリエチレンをラミネートして包装材を製造した。

得られた包装材は、ガス透過性がなく、包装に適したものであった。また、臭気もなく、食品用包装材または医療用包装材にも適用できるものであった。

[比較例11-1, 11-2]

上記LDPE（II）のみを90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて下記表に示す条件で基材上にラミネートして積層体を製造した。

基材12として、比較例11-1ではアルミニウム箔、比較例2ではポリアミドフィルムを用いた。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表11-1, 11-2に示した。

[比較例11-3, 11-4]

上記LDPE（II）が99.95重量%、上記1,2-ポリブタジエン樹脂が0.05重量%になるようなポリエチレン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリエチレン系樹脂組成物を用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を使用し、下記表に示す条件で基材上にラミネートして積層体を製造した。

基材12として、比較例3ではアルミニウム箔、比較例4ではポリアミドフィルムを用いた。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表11-1, 11-2に示した。

[比較例11-5, 11-6]

上記LDPE（II）のみを90mm押出機を備えた幅1100mmのラミネート成形機を用いて下記表に示す条件で基材上にラミネートして積層体を製造した。但し、熔融樹脂にオゾン処理は施さなかった。

基材 1 2 として、比較例 1 1 - 5 ではアルミニウム箔、比較例 6 ではポリアミドフィルムを用いた。

製造時の発煙の状況の評価及び得られた積層体について層間の接着強度の測定を行なった。評価結果を表 1 1 - 1, 1 1 - 2 に示した。

〔評価方法〕

〔接着強度〕

得られた積層体について、積層体の流れ方向に幅 1 5 mm の短冊状に切断し、万能引張試験機（オリエンテック（株）製）を用いて、基材と樹脂層の界面で剥離（90° 剥離、剥離速度 3 0 0 mm/分）して接着強度を調べた。

表 11-1

項目	実施例			比較例		
	11-1	11-3	11-5	11-1	11-3	11-5
(A)成分名	LDPE(I)			LDPE(I)		LDPE(II)
(A)成分MFR (190℃)(g/10min.)	20			20		8.2
(B)成分名	1,2-ポリブタジエン			—	1,2-ポリ ブタジエン	—
(B)成分MFR (g/10min.)	3.0 (150℃)			—	3.0 (150℃)	—
(B)成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	250			—	250	—
(B)成分量	5.0%	1.0%	5.0%	0	0.05%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	12.5	2.6	12.5	0	0.13	0
単層/共押出	単層		共押出	単層		
基材	アルミ箔			アルミ箔		
成形温度(℃)	280			280		320
成形速度(m/min)	200			200		200
エアギャップ(mm)	120			120		120
フィルム厚(μm)	30			30		30
オゾン処理	有り			有り		なし
接着強度(g/15mm)	390	250	380	40	40	200
臭気	A	A	A	A	A	C
発煙	a	a	a	a	a	C

オゾン処理条件：50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

表 11-2

項目	実施例			比較例		
	11-2	11-4	11-6	11-2	11-4	11-6
(A)成分名	LDPE(I)			LDPE(I)		LDPE(II)
(A)成分MFR (190℃)(g/10min.)	20			20		8.2
(B)成分名	1,2-ポリブタジエン			—	1,2-ポリ ブタジエン	—
(B)成分MFR (g/10min.)	3.0 (150℃)			—	3.0 (150℃)	—
(B)成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	250			—	250	—
(B)成分量	5.0%	1.0%	5.0%	0	0.05%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	12.5	2.6	12.5	0	0.13	0
単層/共押出	単層		共押出	単層		
基材	ナイロンフィルム			ナイロンフィルム		
成形温度(℃)	280			280		320
成形速度(m/min)	200			200		200
エ-ギャップ(mm)	120			120		120
フィルム厚(μm)	30			30		30
コロナ処理	7KW			7KW		7KW
オゾン処理	有り			有り		なし
接着強度(g/15mm)	870	500	850	50	50	200
臭気	A	A	A	A	A	C
発煙	a	a	a	a	a	c

オゾン処理条件：50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

以上から、本実施例の積層体では、基材がアルミニウム箔であっても、または、ポリアミドフィルムであっても、高い成形速度で、かつ、低い成形温度でありながら、高い接着強度を発揮している。これに対して、(B)成分を欠く比較例1、2、または、分子内不飽和結合数が少ない比較例3、4では、接着強度が低い。また、(B)成分を欠き且つオゾン処理を施していない比較例5、6においては、成形温度を高くすることにより、接着強度を改善できているも

の、発煙および臭気が生じてしまった。

### 【実施例 12】

後述する各実施例、比較例においては、下記の各樹脂成分を用いた。

LDPE：メルトフローレート（190℃）が20g/10min.、密度が0.918g/cm<sup>3</sup>の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

PB：メルトフローレート（150℃）が3.0g/10min.の1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は250個/10<sup>3</sup>炭素

#### 【実施例 12-1】

上記LDPEを95重量%と、上記PBが5.0重量%となるようにポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリオレフィン系樹脂組成物中の10<sup>3</sup>炭素当りの分子内不飽和結合の数を赤外分析法（IR）で測定した。

90mm押出機と65mm押出機を備えた幅1100mmの共押出ラミネート成形機を使用し、図11に示すように、上記得られたポリオレフィン系樹脂組成物と上記LDPEを共押し出しし、ポリオレフィン系樹脂組成物からなる溶融樹脂膜状態の樹脂層にオゾン処理を施し、これをアルミニウムを蒸着したPETフィルム10であって、その蒸着面にコロナ処理を施した面10上に表1中に示す条件でラミネートして、アルミニウム蒸着PET/ポリオレフィン系樹脂組成物層/LDPE層の層構成の包装材を製造した。

得られた包装材についてガスバリア性層と樹脂層の間の接着強度を測定し、また臭気を評価した。

#### 【実施例 12-2】

上記LDPEが99.5重量%、PBが0.5重量%になるようなポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリオレフィン系樹脂組成物を樹脂層に用いたこと以外は実施例12-1と同様にして食品・医療用包装材を製造した。

#### 【実施例 12-3】

アルミニウム蒸着PETフィルムの代わりに塩化ビニルコート二軸延伸ポリブ

ロピレン（KコートOPP）を用いたこと以外は上記実施例12-1と同様にして食品・医療用包装材を製造した。

〔比較例12-1〕

上記調製したポリオレフィン系樹脂組成物を用いることなくLDPEを用いて、実施例12-1と同様にして食品・医療用包装材を製造した。

〔比較例12-2〕

上記LDPEが99.9重量%、上記PBが0.1重量%になるようなポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

このポリオレフィン系樹脂組成物を用いて、実施例13-1と同様に包装材を製造した。

〔比較例12-3〕

上記調製したポリオレフィン系樹脂組成物を用いることなくLDPEを用いて、実施例12-1と同様にし、但し、押出ラミネートにおける成形温度を310℃として食品・医療用包装材を製造した。

〔評価方法〕

〔ガスバリア性層との接着強度〕

得られた積層体について、積層体の流れ方向に幅15mmの短冊状に切断し、万能引張試験機（オリエンテック（株）製）を用いて、ガスバリア性層と樹脂層の界面で剥離（90°剥離、剥離速度300mm/分）して接着強度（g/15mm）を調べた。



表 1 2 - 1

	実施例			比較例		
項目	1 2 - 1	1 2 - 2	1 2 - 3	1 2 - 1	1 2 - 2	1 2 - 3
第1層	LD	LD	LD	LD	LD	LD
第2層	LD+PB	LD+PB	LD+PB	LD	LD+PB	LD
第3層	Al蒸着PET		KコートOPP	Al蒸着PET		
LDのMFR (g/10min.)	20	20	20	20	20	20
PBのMFR (g/10min.)	3	3	3	—	3	— — —
PBの添加量 (wt%)	5	0.5	5	0	0.1	0
組成物中の 不飽和基量 (個/10 <sup>3</sup> 炭素)	12.5	1.25	12.5	0	0.25	0
ラミ厚(μm)						
第1層	10	10	10	10	10	10
第2層	10	10	10	10	10	10
成形温度(℃)	270	270	270	270	270	310
成形速度 (m/min)	200	200	200	200	200	200
コロナ処理	7KW	7KW	7KW	7KW	7KW	7KW
オゾン処理	あり	あり	あり	あり	あり	あり
接着	315	160	330	50	55	210
臭気	A	A	A	A	A	C

オゾン処理条件：50g/m<sup>3</sup>-6m<sup>3</sup>/hr

表 1 2 - 1 から明らかなように、本実施例の食品・医療用包装材では、高い成形速度で、かつ、低い成形温度でありながら、高い接着強度を発揮する積層体からなり、臭気もなく、食品・医療用包装材として相応しいものである。

これに対して、樹脂層中に (B) 成分を欠く比較例 1 2 - 1、または、分子内不飽和結合の数が少ない比較例 1 2 - 2 では、接着強度が低い。また、

(B) 成分を欠く比較例 3 においては、成形温度を高くすることにより、接着

強度を多少改善できているものの、発煙が生じ、臭気が生じてしまった。

## § 容器に関する実施例

### 【実施例 13】

後述する各実施例、比較例においては、下記の各樹脂成分を用いた。

LDPE (I) : メルトフローレート (190℃) が 20 g/10min.、密度が 0.918 g/cm<sup>3</sup> の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

LDPE (II) : メルトフローレート (190℃) が 8.2 g/10min.、密度が 0.918 g/cm<sup>3</sup> の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

PB (I) : メルトフローレート (150℃) が 3.0 g/10min. の 1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

PB (II) : メルトフローレート (150℃) が 9.0 g/10min. の 1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は 250 個/10<sup>3</sup> 炭素

### 【実施例 13-1】

上記 LDPE (I) が 95 重量%、上記 PB (I) が 5.0 重量%となるようにポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリオレフィン系樹脂組成物中の 10<sup>3</sup> 炭素当りの分子内不飽和結合の数を赤外分析法 (IR) で測定した。

90mm 押出機と 65mm 押出機を備えた幅 1100mm の共押出ラミネート成形機を使用し、図 11 に示すように、得られたポリオレフィン系樹脂組成物と上記 LDPE (I) を共押し出しし、ポリオレフィン系樹脂組成物からなる熔融樹脂膜状態の樹脂層にオゾン処理を施し、これをコロナ処理を施した板紙 (260 g/m<sup>2</sup>) 10 上に表 13-1 中の内層に示す条件でラミネートして積層体 (内層) を製造した。

さらに、その内層の基材に対して、上記同様に、得られたポリオレフィン系樹脂組成物と上記 LDPE (I) を共押し出しし、ポリオレフィン系樹脂組成物からなる熔融樹脂膜状態の樹脂層にオゾン処理を施して、表 13-2 中の外層に示す条件でラミネートして、図 10 に示すような積層体 (内層 (表面層/樹脂層/基材) + 外層 (樹脂層/表面層))、即ち、LDPE (I) /LDP

E (I) + PB / 基材 / LDPE (I) + PB / LDPE (I) の5層構成の積層体を製造した。

得られた積層体について基材10と樹脂層12, 14の間の各接着強度の試験と、ラミネート時の発煙の状況を評価した。

さらに、この積層体を用いて食品・医療用容器を製造した。また、容器から生じる臭気を評価した。

[実施例13-2]

上記LDPE (I) が99重量%、PBが1.0重量%になるようなポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリオレフィン系樹脂組成物を樹脂層に用いたこと以外は実施例1と同様にして積層体ないし食品・医療用容器を製造した。

[実施例13-3]

上記LDPE (I) が95.0重量%、上記PB (II) が5.0重量%になるようにポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリオレフィン系樹脂組成物を樹脂層に用いたこと以外は実施例1と同様にして積層体ないし食品・医療用容器を製造した。

[比較例13-1]

上記LDPE (I) のみを用いて、実施例13-1と同様にして、内層を製造した。さらに同様に、LDPE (I) のみを用いて基材に外層を積層し、LDPE (I) / LDPE (I) / 基材 / LDPE (I) / LDPE (I) の構成の積層体を製造した。

[比較例13-2]

上記LDPE (I) が99.95重量%、上記PBが0.05重量%になるようなポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

このポリオレフィン系樹脂組成物を用いて、実施例13-1と同様に、内層および外層からなる積層体を製造した。

[比較例13-3]

上記LDPE (II) のみを用いて、90mm押出機を備えた幅1100mmの押出ラミネート成形機を使用し、表13-1中に示す条件でラミネートして

積層体（内層）を製造し、同様に、その内層の基材に対して、LDPE（II）を用いて、LDPE（II）／基材／LDPE（II）の3層構成の積層体を製造した。

〔評価方法〕

〔紙との接着強度〕

紙製基材と樹脂層の間の接着強度は、層間剥離作業を行った時の状況から以下の3段階の基準で評価した。

◎：紙と樹脂層が強固に一体化し、樹脂の糸引きもなし

△：それほど丁寧でなくとも剥離可能

×：容易に剥がれる

表 13-1

項目	実施例			比較例		
	13-1	13-2	13-3	13-1	13-2	13-3
(A) 成分名	LDPE (I)			LDPE (I)		LDPE (II)
(A) 成分MFR (190℃) (g/10min.)	20			20		8.2
(B) 成分名	1,2-ポリブタジエン		1,2-ポリ ブタジエン	—	1,2-ポリ ブタジエン	—
(B) 成分MFR (g/10min.)	3.0 (150℃)		9.0 (150℃)	—	3.0 (150℃)	—
(B) 成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	250		250	—	250	—
(B) 成分量	5.0%	1.0%	5.0%	0	0.05%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当たり)	12.5	2.6	12.5	0	0.13	0
基材	板紙			板紙		
成形温度 (℃)	250			250	250	320
成形速度 (m/min)	300			300		
エ-ギャップ (mm)	160			160		
フィルム厚 (μm)	—				—	40
(B) 成分を含む層	15			—	15	— — —
(B) 成分を含まない層	25			15/25	25	— — —
コロナ処理	7KW			7KW		7KW
オゾン処理	有り			有り		なし
接着強度	◎	◎	◎	×	×	△
発煙	a	a	a	a	a	C

オゾン処理条件 : 50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

表 13-2

項目	実施例			比較例		
	13-1	13-2	13-3	13-1	13-2	13-3
(A) 成分名	LDPE (I)			LDPE (I)		LDPE (II)
(A) 成分MFR (190℃) (g/10min.)	20			20		8.2
(B) 成分名	1,2-ポリブタジエン		1,2-ポリ ブタジエン	—	1,2-ポリ ブタジエン	—
(B) 成分MFR (g/10min.)	3.0 (150℃)		9.0 (150℃)	—	3.0 (150℃)	—
(B) 成分中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	250		250	—	250	—
(B) 成分量	5.0%	1.0%	5.0%	0	0.05%	0
組成物中の分子内 不飽和結合数 (1000炭素当り)	12.5	2.6	12.5	0	0.13	0
成形温度 (℃)	260			260		320
成形速度 (m/min)	300			300		300
エッジアップ (mm)	160			160		160
フィルム厚 (μm)	—	—	—	—	—	20
(B) 成分を含む層	10			—	10	—
(B) 成分を含まない層	10			10/10	10	—
コロナ処理	7KW			7KW	7KW	7KW
オゾン処理	有り			有り	有り	なし
接着強度	◎	◎	◎	×	×	△
発煙	a	a	a	a	a	c
臭気	A	A	A	A	A	C

オゾン処理条件：50g/m<sup>3</sup>-4.5m<sup>3</sup>/hr

表 13-1, 13-2 から明らかなように、本実施例の食品・医療用容器では、高い成形速度で、かつ、低い成形温度でありながら、高い接着強度を発揮する積層体からなり、臭気もなく、食品・医療用容器として相応しいものである。

これに対して、樹脂層中に (B) 成分を欠く比較例 1、または、(B) 成分の配合量が少ない比較例 2 では、接着強度が低い。また、(B) 成分を欠き且

つオゾン処理を施していない比較例3においては、成形温度を高くすることにより、接着強度を多少改善できているものの、発煙が生じ、臭気が生じてしまった。

#### 【実施例14】

後述する各実施例、比較例においては、下記の各樹脂成分を用いた。

LDPE：メルトフローレート（190℃）が20g/10min.、密度が0.918g/cm<sup>3</sup>の高圧ラジカル法低密度ポリエチレン。

PB：メルトフローレート（150℃）が3.0g/10min.の1,2-ポリブタジエン樹脂。分子内不飽和結合数は250個/10<sup>3</sup>炭素

##### 【実施例14-1】

上記LDPEを95重量%と、上記PBが5.0重量%となるようにポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリオレフィン系樹脂組成物中の10<sup>3</sup>炭素当りの分子内不飽和結合の数を赤外分析法（IR）で測定した。

90mm押出機と65mm押出機を備えた幅1100mmの共押出ラミネート成形機を使用し、図13に示すように、上記得られたポリオレフィン系樹脂組成物と上記LDPEを共押し出しし、ポリオレフィン系樹脂組成物からなる熔融樹脂膜状態の樹脂層にオゾン処理を施し、これをコロナ処理を施した板紙（260g/m<sup>2</sup>）10上に表14-1中に示す条件でラミネートして図12に示す積層体24を製造した。

また、同様にして、上記得られたポリオレフィン系樹脂組成物と上記LDPEを共押し出しし、ポリオレフィン系樹脂組成物からなる熔融樹脂膜状態の樹脂層にオゾン処理を施し、これをコロナ処理を施した二軸延伸ナイロンフィルム18上に表14-1中に示す条件でラミネートして図12に示す積層体26を製造した。

そして、図14に示すように、上記製造した積層体24を主繰出機40から繰り出し、上記積層体26をサンド繰出機44から繰り出し、押出機30から上記ポリエチレン系樹脂組成物を押し出し、積層体24の紙層10と、積層体

26のガスバリア性層18がそれぞれこの溶融したポリオレフィン系樹脂組成物に接するように、ニップロール34と冷却ロール32の間で圧接してサンドラミネートして7層構成の積層体を製造した。

得られた積層体について各層間の各接着強度を測定した。

さらに、この積層体を用いて食品・医療用容器を製造した。また、容器から生じる臭気を評価した。

[実施例14-2]

上記LDPEが99.5重量%、PBが0.5重量%になるようなポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

得られたポリオレフィン系樹脂組成物を樹脂層に用いたこと以外は実施例14-1と同様にして積層体ないし食品・医療用容器を製造した。

[実施例14-3]

二軸延伸ナイロンフィルムの代りに二軸延伸EVOHを用いたこと以外は上記実施例14-1と同様にして積層体ないし食品・医療用容器を製造した。

[実施例14-4]

二軸延伸ナイロンフィルムの代りにアルミニウム箔を使用し、積層体24と積層体26を貼り合わせる際に上記LDPEを用いて320℃としたこと以外は上記実施例1と同様にして積層体ないし食品・医療用容器を製造した。

[比較例14-1]

上記調製したポリオレフィン系樹脂組成物を用いることなくLDPEを用いて、実施例14-1と同様にして積層体ないし食品・医療用容器を製造した。

[比較例14-2]

上記LDPEが99.9重量%、上記PBが0.1重量%になるようなポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。

このポリオレフィン系樹脂組成物を用いて、実施例14-1と同様に、積層体ないし容器を製造した。

[比較例14-3]

上記調製したポリオレフィン系樹脂組成物を用いることなくLDPEを用いて、実施例14-1と同様にし、但し、押出ラミネートにおける成形温度を3



10℃として積層体ないし食品・医療用容器を製造した。

〔評価方法〕

〔紙層との接着強度〕

紙層と樹脂層の間の接着強度は、層間剥離作業を行った時の状況から以下の3段階の基準で評価した。

◎：紙と樹脂層が強固に一体化し、樹脂の糸引きもなし

△：それほど丁寧でなくとも剥離可能

×：容易に剥がれる

〔ガスバリア性層との接着強度〕

得られた積層体について、積層体の流れ方向に幅15mmの短冊状に切断し、万能引張試験機（オリエンテック（株）製）を用いて、ガスバリア性層と樹脂層の界面で剥離（90°剥離、剥離速度300mm/分）して接着強度（g/15mm）を調べた。

表 14-1

	実施例				比較例		
項目	14-1	14-2	14-3	14-4	14-1	14-2	14-3
第1層	LD				LD		
第2層	LD+PB				LD	LD+PB	LD
第3層	紙				紙		
第4層	LD+PB	LD+PB	LD+PB	LD* <sup>2</sup>	LD	LD+PB	LD
第5層	ONy	ONy	EVOH	Al	ONy	ONy	ONy
第6層	LD+PB	LD+PB	LD+PB	LD+PB	LD	LD+PB	LD
第7層	LD				LD		
LDのMFR (g/10min.)	20				20		
PBのMFR (g/10min.)	3				—	3	—
PBの添加量 (wt%)	5	0.5	5	5	0	0.1	0
組成物中の 不飽和基量 (個/10 <sup>3</sup> 炭素)	12.5	1.25	12.5	12.5	0	0.25	0
ラミ厚 第1層 ( $\mu$ m)	10				10		
第2層	10				10		
第4層	20				20		
第6層	20				20		
第7層	20				20		
成形温度(°C)	270				270		310
成形速度 (m/min)	200				200		
コロナ処理	7KW				7KW		
オゾン処理* <sup>1</sup>	あり				あり		
接着強度							
第2層/紙層	◎	△	◎	◎	×	×	△
第4層/紙層	◎	△	◎	◎	×	×	△
第4層/バリ層	710	430	680	300	50	55	230
第6層/バリ層	830	520	730	310	60	60	310
臭気	A	A	A	A	A	A	C

\*<sup>1</sup>:50g/m<sup>3</sup>-6m<sup>3</sup>/hr\*<sup>2</sup>:積層体24と積層体26を貼り合わせる温度は320°C

表 14-1 から明らかなように、本実施例の食品・医療用容器では、高い成

形速度で、かつ、低い成形温度でありながら、高い接着強度を発揮する積層体からなり、臭気もなく、食品・医療用容器として相応しいものである。

これに対して、樹脂層中に（B）成分を欠く比較例 1、または、分子内不飽和結合の数が少ない比較例 2 では、接着強度が低い。また、（B）成分を欠く比較例 3 においては、成形温度を高くすることにより、接着強度を多少改善できているものの、発煙が生じ、臭気が生じてしまった。

#### 産業上の利用可能性

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は分子内不飽和結合を多量に含む化合物を添加したものであって、そのポリオレフィン系樹脂組成物を用いた成形体、特にラミネート成形体は、特にオゾン処理を併用することにより、容易に異種物質との高い層間強度を維持することができる。

また、オゾン処理した成形体は、成形体の表面が活性化され、接着性、塗装性、印刷性などが向上する。

押出ラミネート成形においては、高い接着強度を維持しつつ低温高速成形を可能なものにすることができる。したがって、成形速度を高められることから、生産性を格段に向上させることができる上に、低温で成形できることから、発煙による作業環境及び周辺への影響を極力抑えることができる。

本発明は、各種の積層体、例えば、剥離基体、工程シート、包装材、食品・医療用包装材、容器、食品・医療用容器、ガスバリア性食品・医療用包装材、ガスバリア性食品・医療用容器等に特に適したものである。

## 請求の範囲

1. (A) ポリオレフィン系樹脂と、(B) 分子内不飽和結合を有する化合物とを含むポリオレフィン系樹脂組成物であって、  
ポリオレフィン系樹脂組成物中における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当り0.5個以上であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。
2. 前記(A) ポリオレフィン系樹脂を99.9～50重量%、前記(B) 分子内不飽和結合を有する化合物を0.1～50重量%含み、  
該(B) 分子内不飽和結合を有する化合物中における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当り0.5～250個であることを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。
3. 前記(A) ポリオレフィン系樹脂は、(A1) 炭素数が3～20のポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。
4. 前記(B) 分子内不飽和結合を有する化合物が、ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、ポリイソプレンから選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。
5. 前記(B) 分子内不飽和結合を有する化合物が、1,2-ポリブタジエンであることを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。
6. さらに、(C) エポキシ化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。
7. 前記(C) エポキシ化合物は、分子内にエポキシ基を2個以上有し、分子量が3000以下であることを特徴とする請求項6に記載のポリオレフィン系

樹脂組成物。

8. さらに、(D) エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂を含有することを特徴とする請求項6記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

9. 前記(C) エポキシ化合物がエポキシ化植物油であることを特徴とする請求項6記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

10. 押出ラミネート成形用樹脂組成物であることを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

11. 基材の少なくとも片面に、(A1) 炭素数が3～20のポリオレフィン系樹脂と(B) 分子内不飽和結合を有する化合物とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当たり0.5個以上を有するポリオレフィン系樹脂組成物からなる層が設けられていることを特徴とする積層体。

12. 前記ポリオレフィン系樹脂組成物は、前記(A1) ポリオレフィン系樹脂を99.9～50重量%、前記(B) 分子内不飽和結合を有する化合物を0.1～50重量%含み、該(B) 分子内不飽和結合を有する化合物中における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素中0.5～250個であることを特徴とする請求項11記載の積層体。

13. 基材の少なくとも片面に、(A) ポリオレフィン系樹脂と(B) 分子内不飽和結合を有する化合物と(C) エポキシ化合物とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当たり0.5個以上を有するポリオレフィン系樹脂組成物からなる層が設けられていることを特徴とする積層体。

14. 前記ポリオレフィン系樹脂組成物中に、(D) エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂がさらに含有されていることを特徴とする請求項13記載の積層体。
15. (A1) 炭素数が3～20のポリオレフィン系樹脂と(B) 分子内不飽和結合を有する化合物とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当たり0.5個以上を有するポリオレフィン系樹脂組成物からなる層を基材の少なくとも片面に押出ラミネート法により積層接着することを特徴とする積層体の製造方法。
16. (A) ポリオレフィン系樹脂と(B) 分子内不飽和結合を有する化合物と(C) エポキシ化合物とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物における分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当たり0.5個以上を有するポリオレフィン系樹脂組成物からなる層を基材の少なくとも片面に押出ラミネート法により積層接着することを特徴とする積層体の製造方法。
17. 前記ポリオレフィン系樹脂組成物中に、(D) エポキシ基と反応可能な官能基を有するオレフィン系樹脂がさらに含有されていることを特徴とする請求項16記載の積層体の製造方法。
18. 基材の少なくとも片面に、前記ポリオレフィン系樹脂組成物を押出ラミネート法により積層接着する際に、基材及び又は該ポリオレフィン系樹脂組成物からなる膜を表面処理した後、該表面処理面を介して接着することを特徴とする請求項15記載の積層体の製造方法。
19. オゾン処理を施したポリオレフィン系樹脂組成物膜と、コロナ放電処理を施した基材とを該表面処理面を介して積層接着することを特徴とする請求項

18記載の積層体の製造方法。

20. 前記押出ラミネートにおける成形温度を200℃～300℃とすることを特徴とする請求項15記載の積層体の製造方法。

21. 基材層上に樹脂層が形成された剥離基体、または、基材層上に樹脂層を介して剥離材層が形成された剥離基体において、

前記樹脂層は、(A)ポリオレフィン系樹脂と、(B)分子内不飽和結合を有する化合物とを含むポリオレフィン系樹脂組成物からなる層を有し、該ポリオレフィン系樹脂組成物における前記分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当り0.5個以上であることを特徴とする剥離基体。

22. 前記ポリオレフィン系樹脂組成物中に、(C)エポキシ化合物がさらに含まれていることを特徴とする請求項21記載の剥離基体。

23. 基材上に工程層が形成された工程シートにおいて、

前記工程層は、(A)ポリオレフィン系樹脂と、(B)分子内不飽和結合を有する化合物とを含むポリオレフィン系樹脂組成物からなる層を有し、該ポリオレフィン系樹脂組成物における前記分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当り0.5個以上であることを特徴とする工程シート。

24. 前記ポリオレフィン系樹脂組成物中に、(C)エポキシ化合物がさらに含まれていることを特徴とする請求項23記載の工程シート。

25. 基材上に接着層を介して表面層が形成された工程シートであって、

前記接着層は、(A)ポリオレフィン系樹脂と(B)分子内不飽和結合を有する化合物とを含むポリオレフィン系樹脂組成物からなる層を有し、該ポリオレフィン系樹脂組成物における前記分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当り0.5個以上であり、

前記表面層は、炭素数が3～20の $\alpha$ -オレフィンの単独重合体若しくは共重合体又はこれらと他のポリオレフィンとの組成物からなることを特徴とする工程シート。

26. 前記接着層のポリオレフィン系樹脂組成物中に、(C) エポキシ化合物がさらに含まれていることを特徴とする請求項25記載の工程シート。

27. 基材と樹脂層とを少なくとも有する積層体からなる包装材において、  
前記樹脂層は、(A) ポリオレフィン系樹脂と、(B) 分子内不飽和結合を有する化合物とを含むポリオレフィン系樹脂組成物からなる層を有し、該ポリオレフィン系樹脂組成物における前記分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当り0.5個以上であることを特徴とする包装材。

28. 前記ポリオレフィン系樹脂組成物中に、(C) エポキシ化合物がさらに含まれていることを特徴とする請求項27記載の包装材。

29. さらにシーラント層を有することを特徴とする請求項27記載の包装材。

30. さらにガスバリア性層を有することを特徴とする請求項27記載の包装材。

31. 前記基材が、バリア性材料からなることを特徴とする請求項27記載の包装材。

32. 少なくとも基材上に樹脂層が形成された積層体からなる容器において、  
前記樹脂層は、(A) ポリオレフィン系樹脂と(B) 分子内不飽和結合を有する化合物とを含むポリオレフィン系樹脂組成物からなる層を有し、該ポリオレフィン系樹脂組成物における前記分子内不飽和結合の数が $10^3$ 炭素当り0.5個以上であることを特徴とする容器。



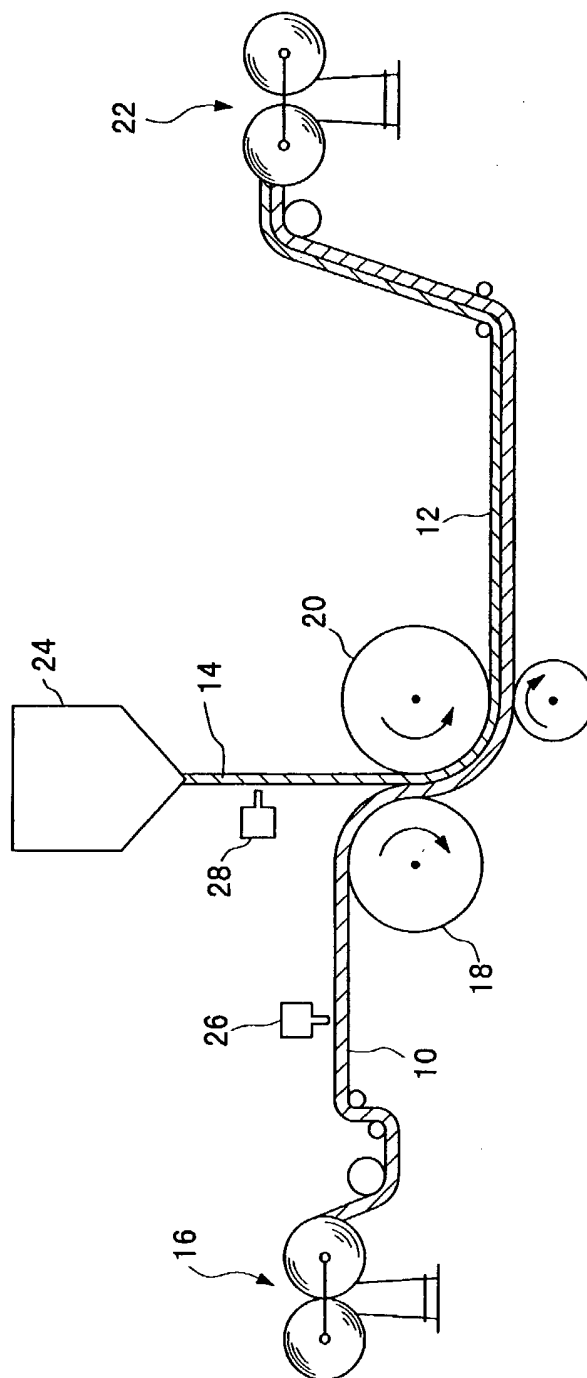
33. 前記ポリオレフィン系樹脂組成物中に、(C) エポキシ化合物がさらに含まれていることを特徴とする請求項 3 2 記載の容器。

34. さらにガスバリア性層を有することを特徴とする請求項 3 2 記載の容器。

35. 前記ガスバリア性層の片面に、樹脂層／紙層／樹脂層／ポリエチレン層が積層し、同ガスバリア性層の他面に、樹脂層を介してシーラント層が積層していることを特徴とする請求項 3 4 記載の容器。

1 / 1 2

図 1



2/12

図 2

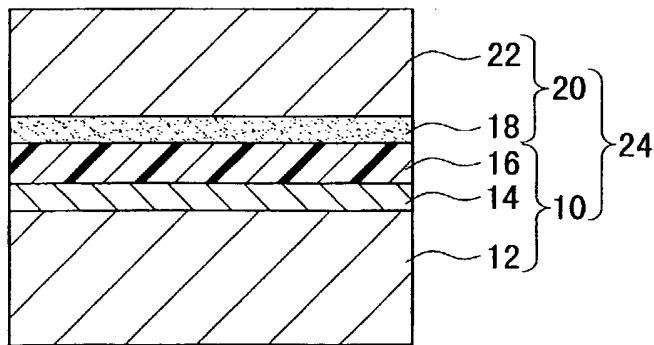
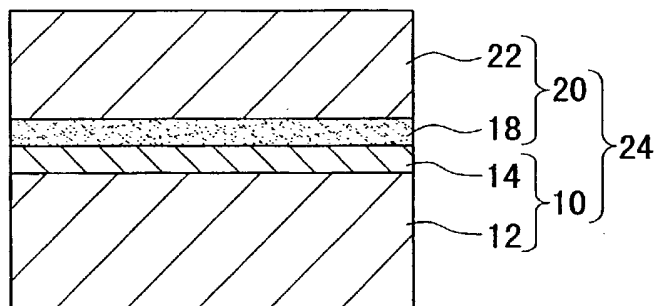


図 3



3 / 1 2

図 4

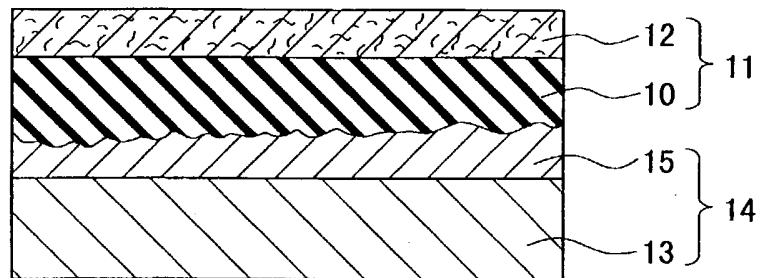
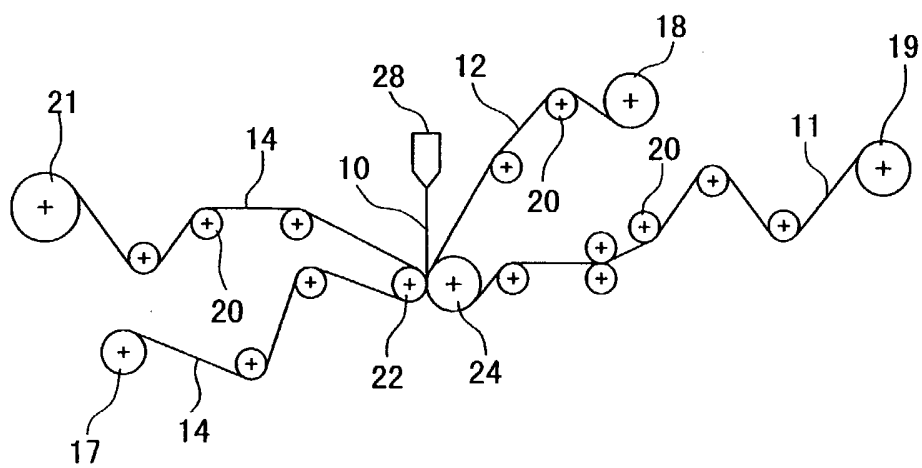
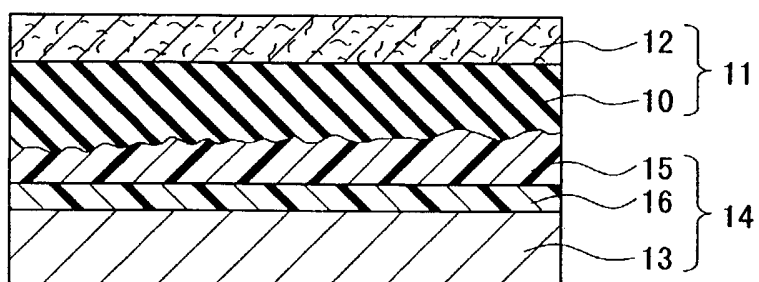


図 5



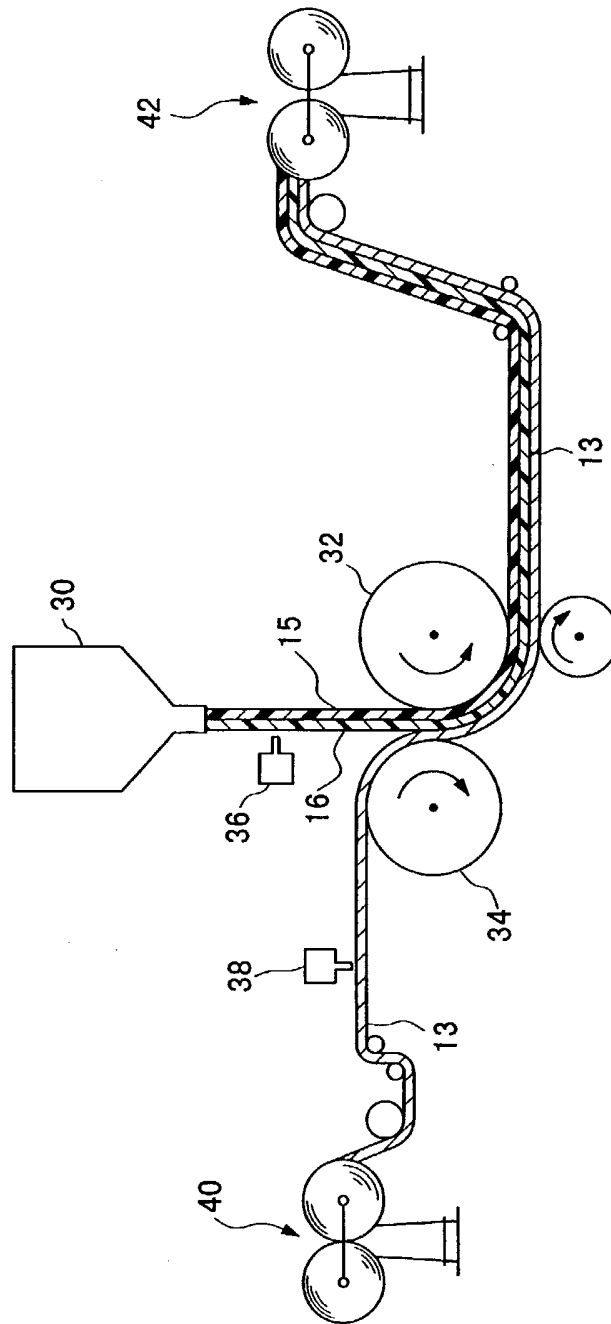
4 / 1 2

図 6



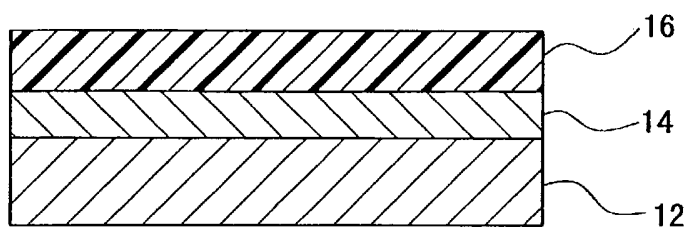
5 / 1 2

図 7



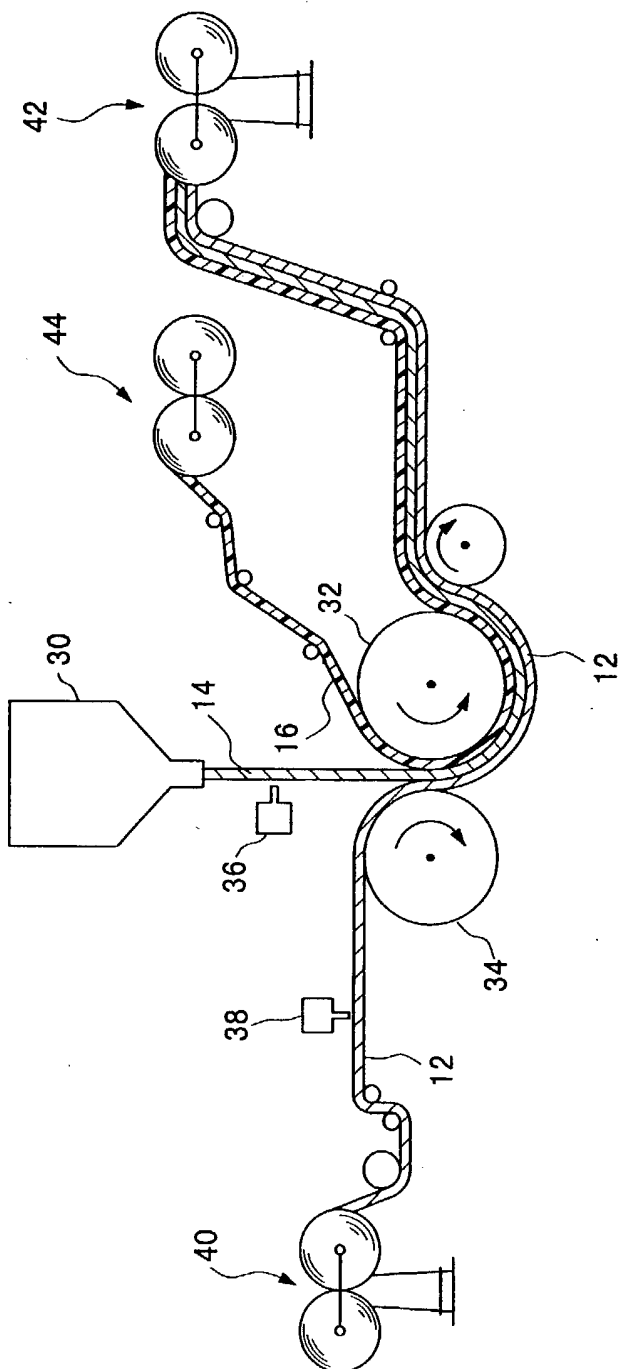
6 / 1 2

図 8



7/12

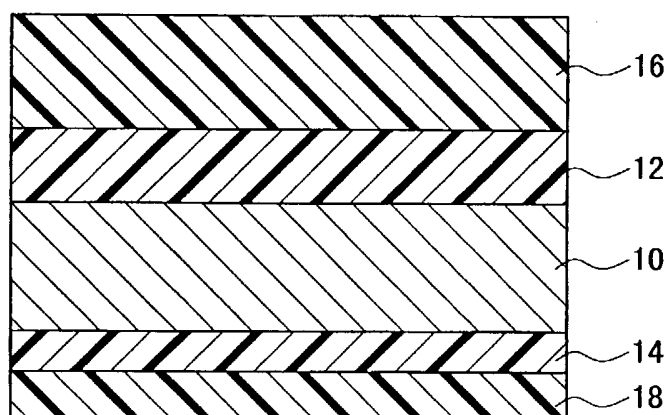
図 9





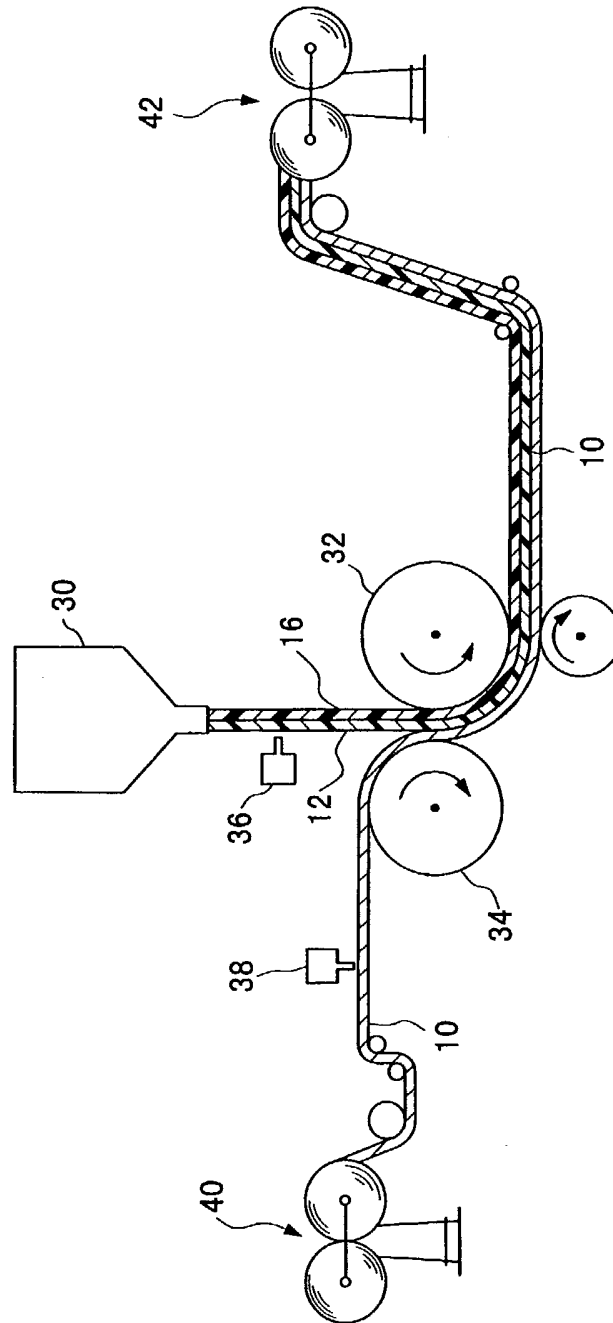
8/12

図 10



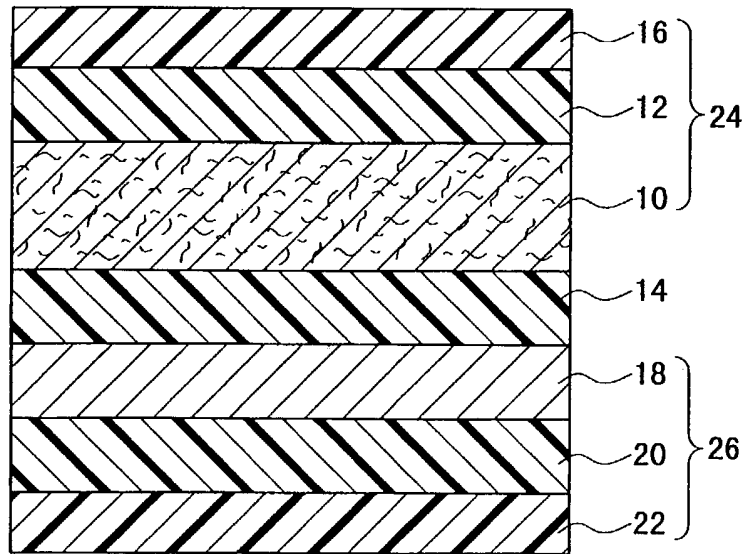
9 / 1 2

図 1 1



10/12

図 12



11 / 12

図 13

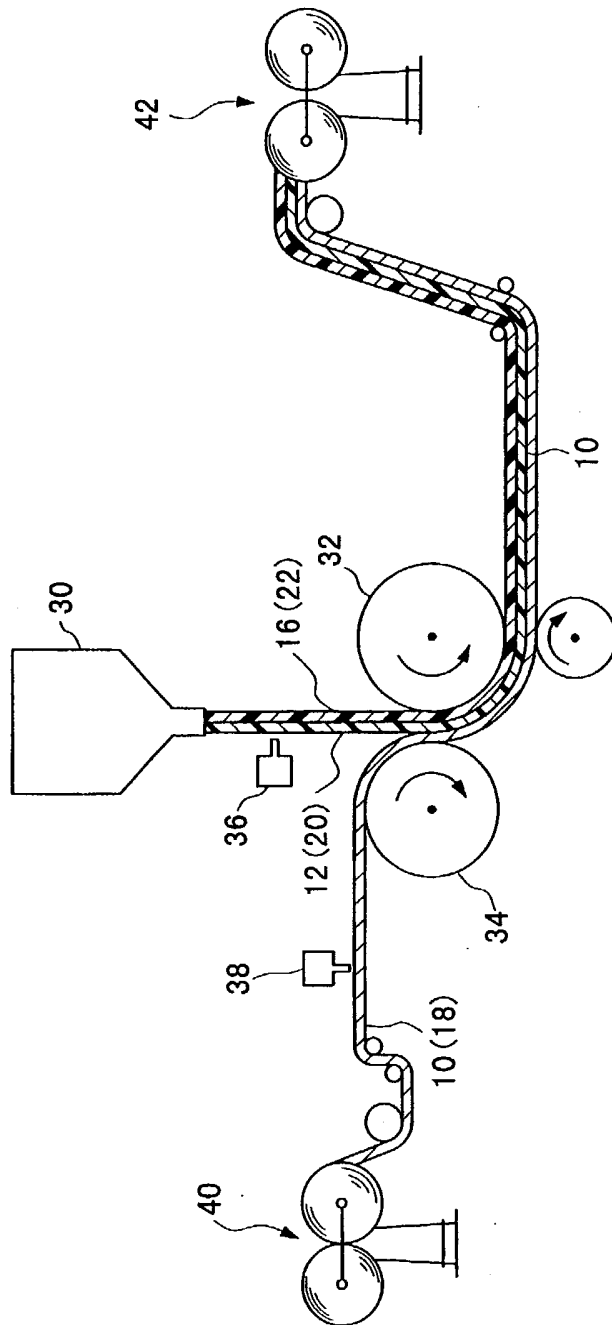
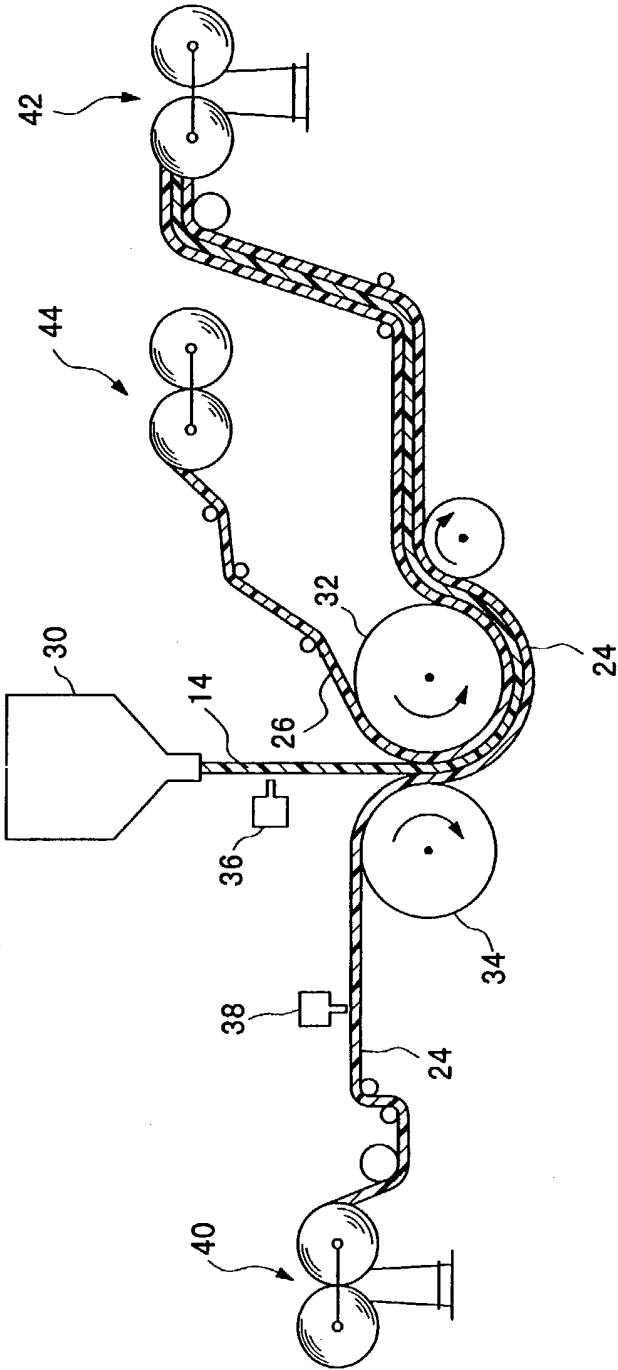


図 1 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05392

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08L 23/00, B32B 27/32// (C08L 23/00, C08L 9:00),  
(C08L 23/00, C08L 23:16)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08L 23/00-23/36, B32B 1/00-35/00, B29C 47/00-47/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-305637, A (SHOWA DENKO K.K.), 19 December, 1990 (19.12.90), Claims; page 6, lower left column, Examples 8-10; Page 13, upper left column,	1-5, 10-12, 15, 20, 21, 23 25, 27, 29-32, 34
Y	& EP, 399439, A2 & US, 5223311, A	18, 19, 35
X	JP, 59-100150, A (Exxon Research and Engineering Company), 09 June, 1984 (09.06.84),	1-4, 10-12, 15, 20, 21, 23 25
Y	Claims; page 3, lower right column to page 4, lower left column; Examples & EP, 113955, A1	18, 19, 27, 29-32, 34
X	JP, 3-137146, A (Ube Industries, Ltd.), 11 June, 1991 (11.06.91),	1-4, 6, 7, 11-13, 21-34
Y	Claims; page 3, upper left column; upper right column & EP, 426315, A2	35
X	JP, 56-136833, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 26 October, 1981 (26.10.81),	1-17, 20-34
Y	Claims 3; page 2, upper left column, line 8 to upper right column, line 18; page 4, upper left column, lines 6-14; Examples (Family: none)	18, 19, 35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
12 November, 1999 (12.11.99)

Date of mailing of the international search report  
24 November, 1999 (24.11.99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05392

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-270745, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 28 September, 1992 (28.09.92),	1-5, 10-12, 15, 20, 27, 29-31
Y	Claims; Par. No. [0033]; Examples & EP, 501296, A2 & US, 5296304, A	18, 19
X	JP, 5-194793, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 03 August, 1993 (03.08.93),	1-4, 10-12, 15, 16, 20, 21, 23, 25
Y	Claims; Par. Nos. [0012] to [0028], [0138] to [0142] & EP, 534119, A2 & US, 5476903, A	27, 29-32, 34 18, 19, 35
X	JP, 9-20843, A (Montell North America Inc.), 21 January, 1997 (21.01.97),	1-4, 11, 12, 21, 23, 25,
Y	Claims; Par. No. [0010] & EP, 735089, A2	27, 29-32, 34 35
Y	JP, 63-288729, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 25 November, 1988 (25.11.88),	18, 19
	Claims; page 3, upper right column, lines 4-11 (Family: none)	
Y	JP, 5-138828, A (Westvaco Corporation), 08 June, 1993 (08.06.93),	35
	Claims; Abstract; Drawings & US, 5116649, A	

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/05392

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08L 23/00, B32B 27/32// (C08L 23/00, C08L 9:00), (C08L 23/00, C08L 23:16)

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08L 23/00-23/36, B32B 1/00-35/00, B29C 47/00-47/96

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 2-305637, A (昭和電工株式会社) 19. 12月. 1990 (19. 12. 90) 特許請求の範囲、 6頁左下欄、実施例8-10、13頁左上欄&EP, 39943 9, A2&US, 5223311, A	1-5, 10-12, 15, 20, 21, 23 25, 27, 29-32, 34
Y		18, 19, 35
X	J P, 59-100150, A (エクソン・リサーチ・アンド・ エンジニアリング・コムパニー) 9. 6月. 1984 (09. 0 6. 84) 特許請求の範囲、3頁右下欄~4頁左下欄、実施例&E P, 113955, A1	1-4, 10-12, 15, 20, 21, 23 25
Y		18, 19, 27,

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 11. 99

国際調査報告の発送日

24.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

印

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
		29-32, 34
X	J P, 3-137146, A (宇部興産株式会社) 11. 6月. 1991 (11. 06. 91) 特許請求の範囲、3 頁左上欄、右上欄&E P, 426315, A2	1-4, 6, 7, 11-13, 21-34
Y		35
X	J P, 56-136833, A (三井東圧化学株式会社) 26. 10月. 1981 (26. 10. 81) 請求項3、2頁左 上欄8行-右上欄18行、4頁左上欄6-14行、実施例 (ファミ リーなし)	1-17, 20-34
Y		18, 19, 35
X	J P, 4-270745, A (三菱油化株式会社) 28. 9月. 1992 (28. 09. 92) 特許請求の範囲、3 3段落、実施例&E P, 501296, A2&US, 529630 4, A	1-5, 10-12, 15, 20, 27, 29-31
Y		18, 19
X	J P, 5-194793, A (三井石油化学工業株式会社) 3. 8月. 1993 (03. 08. 93) 特許請求の範囲、12 ~28段落、138~142段落&E P, 534119, A2&U S, 5476903, A	1-4, 10-12, 15, 16, 20, 21 23, 25, 27, 29-32, 34
Y		18, 19, 35
X	J P, 9-20843, A (モンテル ノース アメリカ イン コーポレイテッド) 21. 1月. 1997 (21. 01. 97) 特許請求の範囲、第10段落&E P, 735089, A2	1-4, 11, 12, 21, 23, 25, 27, 29-32, 34
Y		35
Y	J P, 63-288729, A (三菱油化株式会社) 25. 11月. 1988 (25. 11. 88) 特許請求の範囲、 第3頁右上欄4-11行 (ファミリーなし)	18, 19
Y	J P, 5-138828, A (ウェストヴァコ コーポレイショ ン) 8. 6月. 1993 (08. 06. 93) 特許請求の範囲、要 約、図面&US, 5116649, A	35